

SÉRIE A, N° 1197

N° D'ORDRE :

2065

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Mario A. da SILVA**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉLECTROAFFI-  
NITÉ DES GAZ.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 JUN 1929 Avril 1929 devant la Commission d'examen.

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| M <sup>me</sup> CURIE..... | <i>Présidente</i>    |
| MM. JEAN PERRIN.....       | { <i>Examineurs.</i> |
| DEBIERNE.....              |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929



SÉRIE A, N° 1197

N° D'ORDRE :

2065

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Mario A. da SILVA**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉLECTROAFFI-  
NITÉ DES GAZ.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1929** devant la Commission d'examen.

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| M <sup>me</sup> CURIE..... | <i>Présidente</i>    |
| MM. JEAN PERRIN.....       | { <i>Examineurs.</i> |
| DEBIERNE.....              |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS.

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1929

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

|                       |   |                  |              |
|-----------------------|---|------------------|--------------|
| Profess. honoraires.. | { | P. PUISIEUX.     | A. FERNBACH. |
|                       |   | V. BOUSSINESQ.   | A. LEDUC.    |
|                       |   | A. JOANNIS.      | R. DONGIER.  |
|                       |   | H. LE CHATELIER. | E. HEROUARD. |
|                       |   | H. LEBESGUE.     |              |

|                   |                                        |                               |                                          |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| Professeurs ..... | {                                      | ÉMILE PICARD.....             | Analyse supér. et algèbre supérieure.    |
|                   |                                        | G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale      |
|                   |                                        | E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.  |
|                   |                                        | P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.               |
|                   |                                        | F. WALLERANT...               | Minéralogie.                             |
|                   |                                        | H. ANDOYER.....               | Astronomie.                              |
|                   |                                        | P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.    |
|                   |                                        | GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                       |
|                   |                                        | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.      |
|                   |                                        | M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés) |
|                   |                                        | G. URBAIN.....                | Chimie générale.                         |
|                   |                                        | ÉMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém. |
|                   |                                        | L. MARCHIS.....               | Aviation.                                |
|                   |                                        | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                         |
|                   |                                        | RÉMY PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).        |
|                   |                                        | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                |
|                   |                                        | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                    |
|                   |                                        | E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                    |
|                   |                                        | L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                    |
|                   |                                        | E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.    |
|                   |                                        | A. COTTON.....                | Physique générale.                       |
|                   |                                        | J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie. |
|                   |                                        | CHARLES FABRY...              | Physique.                                |
|                   |                                        | CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                |
|                   |                                        | LÉON BERTRAND...              | Géolog. structurale et géolog. appliquée |
|                   |                                        | R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                      |
|                   |                                        | E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                  |
|                   |                                        | P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                    |
|                   |                                        | E. BLAISE.....                | Chimie organique.                        |
|                   |                                        | P.-A. DANGEARD..              | Botanique.                               |
|                   |                                        | P. MONTEL.....                | Mécanique rationnelle.                   |
|                   |                                        | P. WINTREBERT...              | Anatomie et histologie comparées.        |
|                   |                                        | O. DUBOSQ.....                | Biologie maritime.                       |
|                   |                                        | G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                 |
|                   |                                        | A. MAILHE.....                | Etude des combustibles.                  |
| L. LUTAUD.....    | Géogr. physique et géol. dynamique.    |                               |                                          |
| EUGÈNE BLOCH....  | Physique théorique et phys. céleste.   |                               |                                          |
| HENRI VILLAT....  | Mécanique des fluides et applications. |                               |                                          |
| CH. JACOB.....    | Géologie.                              |                               |                                          |
| P. PASCAL.....    | Chimie minérale.                       |                               |                                          |
| N.....            | Chimie appliquée.                      |                               |                                          |



|                 |                         |                  |                                           |
|-----------------|-------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| E. PÉCHARD....  | Chimie (Ens. P. C. N.). | G. BRUHAT.....   | Physique.                                 |
| V. AUGER.....   | Chimie analytique.      | H. MOUTON.....   | Chimie physique.                          |
| M. GUICHARD.... | Chimie minérale.        | L. JOLEAUD.....  | Paléontologie.                            |
| A. GUILLET..... | Physique.               | M. JAVILLIER.... | Chimie biologique.                        |
| C. MAUGUIN....  | Minéralogie.            | A. DUFOUR.....   | Physique (P. C. N.).                      |
| L. BLARINGHEM   | Botanique               | F. PICARD.....   | Zoologie (Evolution des êtres organisés). |
| A. MICHEL-LÉVY  | Pétrographie.           | ROBERT LÉVY...   | Zoologie.                                 |
| A. DEREIMS....  | Géologie.               | L. DUNOYER.....  | Optique appliquée.                        |
| A. DENJOY.....  | Calcul diff. et int.    | A. GUILLIERMOND  | Botanique (P. C. N.).                     |
| H. BENARD.....  | Physique (P. C. N.).    | A. DEBIERNE....  | Radioactivité.                            |
| E. DARMOIS....  | Physique.               |                  |                                           |

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A Madame PIERRE CURIE

*Hommage respectueux.*



A MES PARENTS

A MA FEMME



# RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ÉLECTROAFFINITÉ DES GAZ

Par M. MARIO A. DA SILVA

## INTRODUCTION

1. — Les phénomènes qui se produisent lorsque des électrons se déplacent dans un gaz, ont donné lieu depuis quelques années à un très grand nombre de recherches et l'on ne saurait trop s'en étonner si l'on considère la diversité et l'importance de ces phénomènes.

La nature de ces phénomènes dépend essentiellement de la vitesse des électrons.

C'est ainsi que pour certaines vitesses, il se produit les phénomènes bien connus de résonance, d'ionisation et de dissociation des gaz. Chacun de ces phénomènes est produit dès que la vitesse des électrons atteint ou dépasse certaines valeurs qui servent à définir, par exemple, dans le cas des deux premiers phénomènes, ce qu'on appelle respectivement les potentiels de résonance et d'ionisation.

On sait tout l'intérêt de la connaissance des valeurs de ces potentiels pour la détermination des niveaux énergétiques suivant les théories modernes de la structure de l'atome.

Les phénomènes de dissociation moléculaire par choc électronique ont donné, d'autre part, un moyen nouveau de déterminer par une méthode purement électrique, les

chaleurs de dissociation des gaz et de contrôler ainsi des résultats acquis par d'autres méthodes.

Pour ces vitesses, les électrons peuvent donc perdre une fraction de leur énergie qui peut être notable et qui est transmise aux molécules modifiées.

Aux vitesses plus petites que les vitesses critiques, les phénomènes produits sont de nature tout à fait différente et les électrons peuvent, suivant les circonstances, perdre ou gagner de l'énergie à chaque collision. Parmi ces collisions, sont particulièrement intéressantes celles qui ont comme conséquence la fixation des électrons par les molécules gazeuses et qui donnent ainsi lieu à la formation des ions négatifs gazeux.

Les circonstances qui accompagnent cette formation étant dépendantes de la nature chimique des molécules gazeuses, on a été conduit à étudier ce qu'on peut appeler les réactions chimiques de ce *gaz électronique* constitué par les électrons, avec les gaz usuels, les ions négatifs gazeux pouvant être considérés comme les produits de ces réactions.

On a été amené, en particulier, à envisager le mécanisme de formation de ces ions et à considérer, comme pour les réactions chimiques, une sorte d'affinité entre électrons et molécules gazeuses, affinité que l'on désigne d'habitude du nom d'*électroaffinité*.

C'est dans ce domaine qu'ont été faites les recherches qui font l'objet du présent travail.

Avant de préciser l'objet de ces recherches, il paraît utile de voir comment s'est imposée cette notion de l'électroaffinité.

2. — Le phénomène initial de l'ionisation des gaz consiste dans l'expulsion des électrons par les molécules gazeuses à la suite d'une action extérieure convenable (rayonnements de courte longueur d'onde, rayonnements corpusculaires).

Ce processus a été admis dès le début et l'on peut se demander dans ces conditions, pourquoi ces électrons n'ont pas été considérés comme constituant eux-mêmes les ions négatifs gazeux.

On sait que les électrons ont été tout d'abord décelés dans la décharge d'un tube à vide et que les mesures qu'on a effectuées de leur vitesse et du rapport  $\frac{e}{m}$  de la charge à la masse, ont amené à la conclusion que tous les électrons étaient identiques, quel que soit le gaz où ils étaient produits et que leur masse était très petite par rapport à la masse de l'atome le plus léger, l'atome d'hydrogène.

Parmi les premières expériences et des plus précises sur la détermination de ce rapport, on peut citer celles de Simon <sup>(1)</sup> qui a obtenu par la méthode de Kaufman, la valeur  $5,6 \times 10^{17}$  U. E. S. pour le rapport  $\frac{e}{m}$ .

Si donc, les électrons produits dans un gaz dans les conditions ordinaires de température et de pression, restaient libres, les caractéristiques de leur mouvement devraient être tout à fait différentes de celles des ions positifs, ceux-ci devant posséder une masse beaucoup plus grande.

Les deux grandeurs que l'on a mesurées afin d'étudier ce mouvement, ont été la vitesse dans le sens du champ électrique, sous un champ déterminé, et le coefficient de diffusion.

On a fait à ce sujet un très grand nombre de recherches.

Or, ces recherches ont montré que dans les gaz ordinaires cette vitesse et ce coefficient étaient de même ordre de grandeur, dans les conditions ordinaires de pression et de température, pour les deux espèces d'ions. Les ions négatifs ne pouvaient ainsi avoir des dimensions très différentes de celles des ions positifs. Pour interpréter ce résul-

(1) S. SIMON, *Wied. Ann.*, t. 69 (1899), p. 589.

tat, on a été forcé d'admettre que les électrons ne pouvaient pas rester libres dans les gaz, qu'ils se fixaient donc sur les molécules gazeuses à la suite des premiers chocs effectués. Dans ce phénomène de fixation et dans les circonstances qui le précèdent, rien d'autre n'a été envisagé, à part la simple attraction électrostatique résultant de la charge des électrons <sup>(1)</sup>. Cette fixation devrait donc avoir lieu dans tous les gaz et être le résultat fatal dans la presque totalité des rencontres effectuées entre les électrons et les molécules gazeuses.

Deux ordres de faits expérimentaux sont venus cependant apporter ultérieurement des exceptions importantes à la généralité de cette manière de voir.

Ce sont : l'étude de la variation de la mobilité des ions négatifs avec la pression et les déterminations de cette mobilité dans certains gaz lorsque ces gaz sont soumis à une purification parfaite.

En ce qui concerne la variation de la mobilité  $K$  avec la pression  $p$ , on avait trouvé, tout d'abord, qu'elle satisfaisait, pour les ions ordinaires, à la loi simple  $p \times K = C^{\text{te}}$ . C'était d'ailleurs le résultat prévu par la formule donnant la vitesse  $W$  en fonction du champ électrique appliqué  $X$  :

$$(1) \quad W = C \times \frac{Xel}{mu}$$

$e$  étant la charge de l'ion ;

$l$  son libre parcours moyen ;

$m$  sa masse ;

$u$  la vitesse d'agitation thermique ;

$C$  une constante.

En effet, cette formule donne pour  $K$  la valeur  $\frac{C \cdot el}{mu}$  qui exprime la proportionnalité de  $K$  au libre parcours moyen  $l$ , donc à l'inverse de la pression.

(1) LANGEVIN, *Annales de Physique* (1905).

Cependant, l'étude de la variation de la mobilité des ions négatifs avec la pression, *aux basses pressions*, a montré que la loi  $pK = C^{te}$  n'était plus applicable et que la vitesse  $W$  augmentait plus vite que le champ.

Les courbes de la figure 1, extraites d'un mémoire de Lattey et Tizard qui ont fait à ce sujet des recherches très étendues, montrent effectivement que tandis que pour les ions positifs la vitesse  $W$  reste proportionnelle au champ, cette vitesse augmente rapidement dans le cas des ions négatifs, pour des valeurs de  $\frac{X}{p}$  indiquées en abscisses.

Cette augmentation anormale de la vitesse  $W$  pour les ions négatifs, peut s'interpréter d'après la formule (1) par

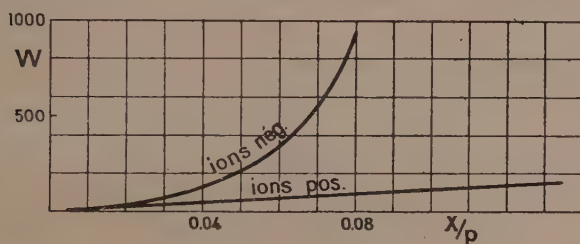


Fig. 1.

la diminution de la masse  $m$  de l'ion. Si l'ion, aux hautes pressions, est constitué, comme le veut la théorie dite des « cortèges », par une association d'un électron et de plusieurs molécules, on conçoit aisément que cette association puisse se simplifier lorsque la pression diminue, c'est-à-dire que le nombre de molécules associées à l'électron diminue. Mais, jusqu'où peut aller cette simplification ? Il a été démontré que cette simplification se poursuivait jusqu'à ce que l'ion négatif devienne un simple électron. Ce résultat n'aurait présenté rien de nouveau à l'époque où il a été démontré, s'il ne correspondait pas à des conditions de pression et de champ très différentes de celles existantes dans un tube à vide où justement l'on savait que les élec-

trons restaient libres. En effet, c'est pour des valeurs de  $\frac{X}{p}$  inférieures à celles que l'on a dans un tube à vide en fonctionnement, qu'il a été démontré que les électrons pouvaient rester libres dans les gaz, qu'ils pouvaient donc effectuer un grand nombre de chocs contre les molécules gazeuses sans qu'il en résulte leur fixation sur ces molécules.

La démonstration de ce résultat fondamental est due surtout à Townsend et à ses élèves.

Il n'est pas possible de donner ici en détail les expériences effectuées à ce sujet par ces physiciens. Je rappellerai, néanmoins, que dans ces expériences, les caractéristiques du mouvement des ions dans un gaz, sont déterminées par la mesure de la vitesse d'agitation thermique  $U$  et de la vitesse  $W$  dans le sens du champ électrique.

Il a été trouvé que dans les gaz secs et pour des valeurs du rapport  $\frac{X}{p}$  supérieures à une certaine limite qui dépend du gaz en question, ces deux vitesses deviennent anormalement grandes. La comparaison des résultats fournis par l'expérience avec ceux donnés par la théorie, a montré que les valeurs ainsi trouvées pour ces vitesses ne peuvent être relatives qu'à des électrons libres. Cette comparaison a permis, par exemple, à Townsend de déterminer, pour ces électrons, le rapport  $\frac{e}{m}$  de la charge à la masse et la valeur à laquelle il est arrivé se trouve être en bon accord avec celle que l'on détermine dans un tube à vide.

Ainsi, dans l'air sec et pour des valeurs de  $\frac{X}{p}$  supérieures à 0,02 ( $X$  étant mesuré en volts par centimètre et  $p$  en millimètres de mercure)  $\frac{e}{m}$  a été trouvé égal à  $5,3 \times 10^{17}$  U. E. S.

Ce résultat montre donc bien que dans l'air et sous les conditions spécifiées, les électrons restent libres malgré le nombre considérable de chocs qu'ils effectuent contre les molécules gazeuses.

Je dois, néanmoins, faire remarquer que dans les expériences de Townsend, les électrons se meuvent sous l'action d'un champ uniforme  $X$ , entre les deux électrodes de l'appareil de mesure. Les résultats donnés par Townsend se rapportent donc à une certaine distance des électrodes et, dans ces conditions, ces résultats ne sauraient prouver que la seule condition :  $\frac{X}{p}$  supérieur à une certaine limite, serait suffisante pour que les électrons restent libres. L'importance de cette remarque sera peut-être mieux comprise après que l'on aura étudié le mécanisme de formation des ions négatifs gazeux.

On doit également à Wellisch <sup>(1)</sup> des recherches étendues sur la détermination de la vitesse des ions négatifs aux basses pressions et il a obtenu des résultats analogues à ceux de Lattey et Tizard. Il a montré, en particulier, que l'on pouvait déceler des électrons libres dans tous les gaz à condition de diminuer suffisamment la pression.

L'autre ensemble de faits qui est venu mettre en évidence que les électrons pouvaient rester libres malgré les chocs effectués contre les molécules gazeuses est constitué, ainsi que nous l'avons dit précédemment, par les déterminations de la mobilité des ions négatifs dans certains gaz, en particulier dans les gaz rares, non plus aux basses pressions, mais à la pression atmosphérique.

En effet, les valeurs de cette mobilité ont été aussi trouvées beaucoup plus grandes que celles qui correspondent aux ions moléculaires. Dans l'argon, par exemple, Franck <sup>(2)</sup> en 1910, trouva pour la mobilité des ions négatifs à la pression atmosphérique, la valeur de 206 cm./sec. On a trouvé des résultats analogues dans l'azote et dans l'hydrogène. La conclusion qui en résulte c'est que dans ces

<sup>(1)</sup> WELLISCH, *Phil. Mag.*, vol. 34, n° 199, p. 33 (1917).

<sup>(2)</sup> FRANCK, *Verh. d. d. phys. Ges.*, t. 12, p. 291 (1910).

gaz, des électrons peuvent être décelés même à la pression atmosphérique.

3. — Il est donc établi qu'un choc d'un électron contre une molécule d'un gaz quelconque n'est pas nécessairement un choc mou, qu'au contraire l'électron peut effectuer un grand nombre de chocs sans qu'il en résulte sa fixation sur une molécule du gaz. Cette fixation n'a lieu que sous certaines conditions de choc. On a fait sur ces conditions certaines hypothèses sur lesquelles nous reviendrons plus tard. Ce que nous voulons faire ressortir dès maintenant c'est que ces conditions ne sont pas les mêmes pour tous les gaz. Les électrons peuvent exister dans certains gaz, comme les gaz rares, à la pression atmosphérique, tandis que dans d'autres gaz, on ne les trouve qu'aux basses pressions.

On est ainsi amené à penser qu'un électron possède dans un gaz une tendance plus ou moins grande à devenir un ion négatif et que cette tendance, quel que soit son mécanisme, dépend de la nature chimique du gaz.

C'est ce résultat qui a imposé la notion de *l'électroaffinité*.

L'existence de cette électroaffinité est démontrée, en particulier, d'une façon nette dans un travail de M. Laporte sur la mobilité des ions gazeux <sup>(1)</sup> et que, pour cette raison, nous rappelons ici.

Il a démontré l'existence d'une répartition des mobilités autour d'une mobilité plus probable dans les gaz ordinaires et dans les conditions ordinaires de pression et de température.

Or, la courbe de répartition des ions négatifs que M. Laporte a obtenue dans l'air atmosphérique se trouve coïncider avec celle obtenue dans l'oxygène et différer de celle obtenue dans l'azote. Cela montre donc bien que les

<sup>(1)</sup> M. MARCEL LAPORTE, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris (1927).

ions négatifs dans l'air sont pour la plupart des ions d'oxygène. Il est donc légitime de penser que lorsque, par exemple, on ionise un mélange de gaz, les électrons libérés se fixent de préférence sur une espèce déterminée de molécules.

On voit donc ici l'insuffisance de la théorie primitive dans l'explication de la constitution des ions gazeux, qui ne tenait compte que de l'action électrostatique des ions.

Cette constitution est, dans le cas des ions négatifs, dépendante de l'affinité électronique du gaz où ils se forment, et dans le cas des ions positifs il est vraisemblable qu'une affinité analogue puisse jouer un rôle aussi important.

L'étude des affinités ainsi mises en jeu dans le mécanisme de formation des ions gazeux, doit pouvoir éclaircir d'un jour nouveau le problème de la constitution de ces ions et présente ainsi un grand intérêt.

Les recherches que j'ai entreprises à la suite de celles de M. Laporte, sur la mobilité des ions gazeux, ont eu, pour but, l'étude de ces affinités, plus particulièrement en ce qui concerne les ions négatifs.

4. — L'argon a été le premier gaz que j'ai étudié au point de vue de l'affinité électronique.

Ce gaz a fait l'objet de beaucoup de recherches. Dans la plupart de ces recherches, on a surtout étudié la mobilité des ions négatifs.

Le résultat, cité plus haut, de Franck permettait de supposer que l'affinité électronique de l'argon devrait être très petite ou même nulle.

Les recherches que j'ai faites ont montré que cette affinité était vraiment nulle ; il a été possible, en effet, de constater que toutes les charges négatives formées dans l'argon avaient des mobilités extrêmement grandes et qu'elles étaient ainsi transportées par des électrons libres, à

condition toutefois que l'argon ait été soigneusement purifié.

Cette propriété de l'argon m'a rendu de grands services car elle m'a permis d'utiliser l'argon comme source d'électrons (le gaz étant ionisé par un agent ionisant convenable) pour l'étude de l'affinité électronique d'autres gaz.

La méthode utilisée consistait à obtenir tout d'abord dans l'argon pur une courbe d'ionisation correspondant à des conditions déterminées (ionisation en volume, ionisation superficielle, champ électrique continu ou périodiquement variable). On déterminait ensuite les modifications de cette courbe produites par l'addition de quantités croissantes des gaz à étudier.

J'ai en outre utilisé une méthode, préconisée par M. Laporte, dans la comparaison des affinités électroniques de l'oxygène et de la vapeur d'eau, ces deux gaz étant intéressants à cause de leur caractère électronégatif très accentué. Cette méthode, qui sera décrite plus loin, est, en principe, analogue à celle qui a permis à Franck de comparer les affinités électroniques de plusieurs gaz.

J'ai étudié également les courbes d'ionisation obtenues sous différentes conditions, dans l'azote et l'hydrogène, purifiés, comme l'argon, d'une façon aussi parfaite que possible.

J'ai obtenu en même temps quelques renseignements sur les ions positifs dans ces trois gaz, l'argon, l'azote et l'hydrogène, dont les mobilités ont été mesurées.

Enfin, j'ai fait quelques applications des propriétés mises en évidence pour l'argon et j'en donne un exemple dans la détermination de la période du polonium qui a été effectuée dans des conditions particulièrement favorables.

---

## CHAPITRE PREMIER

### Courants d'ionisation dans l'argon pur.

Le premier travail que j'ai effectué avec l'argon a eu pour objet d'étudier la forme des courants d'ionisation obtenus, sous tension continue, lorsque l'argon était soumis à une purification aussi parfaite que possible <sup>(1)</sup>.

**1. Comparaison des courbes d'ionisation dans l'air et dans l'argon.** — Ainsi qu'il a été dit précédemment, les travaux de Franck <sup>(2)</sup> avaient montré que l'on pouvait déceler dans l'argon, à la pression atmosphérique, des ions négatifs de très grande mobilité ; ce résultat a conduit ce physicien à penser que les électrons restaient probablement libres dans l'argon.

Franck a, en outre, constaté que ces grandes mobilités étaient très sensibles à des traces de certaines impuretés.

Cette influence remarquable des impuretés a été également constatée par M. Laporte lorsqu'il a voulu appliquer à l'argon sa méthode de mesure des mobilités des ions gazeux. L'argon dont s'est servi M. Laporte était très impur et il a trouvé, dans ces conditions, une mobilité correspondant au maximum de la courbe de répartition, assez petite. Cette courbe, toutefois, présentait une forme différente des courbes habituelles, s'étalant du côté des grandes

<sup>(1)</sup> MARCEL LAPORTE et MARIO A. DA SILVA, *C. R.*, t. 183 (1926), 287.

<sup>(2)</sup> FRANCK, *Verh. d. d. phys. Ges.*, t. 12 (1910), p. 291.

mobilités et indiquant ainsi l'existence de quelques ions très mobiles.

Or, M. Laporte a constaté que cet étalement disparaissait par un séjour prolongé du gaz dans l'appareil qui n'était pas parfaitement étanche. Ce défaut de l'appareil avait pour effet d'y faire une petite rentrée d'air qui entraînait comme conséquence, la disparition des ions très mobiles. Il était à présumer, dans ces conditions, qu'une purification de plus en plus parfaite du gaz, devrait se traduire par le déplacement continu de la courbe de répartition du côté des

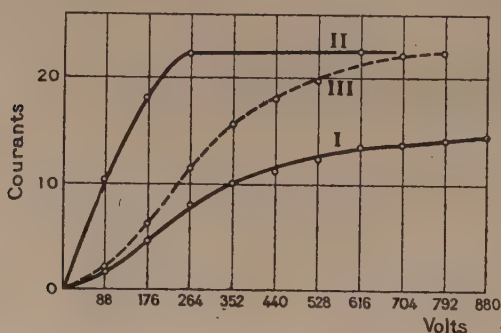


Fig. 2.

très grandes mobilités. M. Laporte ne pouvait pas mesurer ces grandes mobilités dans son appareil qui avait été construit spécialement pour le cas des mobilités normales (assez petites) des ions gazeux. D'autre part, son appareil ne se prêtait pas à conserver des gaz parfaitement purs.

C'est pour cette raison que nous avons essayé, M. Laporte et moi, de mettre en évidence les grandes mobilités des ions négatifs dans l'argon pur, par l'étude de la forme des courants d'ionisation obtenus dans un condensateur à plateaux parallèles.

On sait que la saturation d'un courant d'ionisation est obtenue lorsque le champ électrique appliqué est suffisam-

ment intense pour rendre négligeable la perte d'ions par recombinaison ou par diffusion.

Il est bien connu, d'autre part, que ce résultat est très difficilement réalisé dans le cas d'une ionisation produite dans l'air par les rayons  $\alpha$  d'une substance radioactive, d'autant plus que la source radioactive est plus intense.

C'est ce que montrent, en particulier, les courbes I des figures 2 et 3.

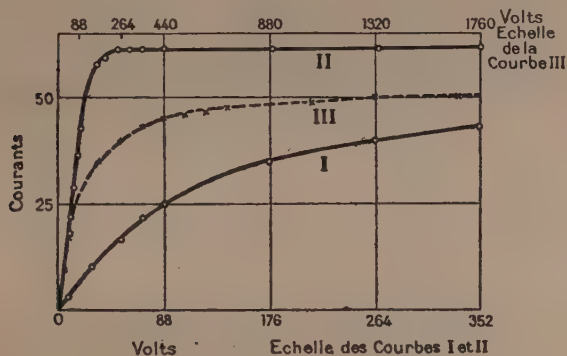


Fig. 3.

Dans le cas présent, en vertu de la forme de la chambre d'ionisation employée (fig. 4), c'est surtout la recombinaison des ions qui s'oppose à la complète saturation du courant. Sur la figure 2, on voit que cette saturation n'est pas encore réalisée sous une tension de 880 volts et sur la figure 3 la saturation se montre encore plus difficile, l'ionisation étant plus intense.

L'importance de la recombinaison des ions dépend de la valeur du coefficient  $\alpha$  des deux espèces d'ions et sous un champ déterminé, de la densité d'ions  $n$ . Le nombre d'ions qui se recombine par seconde et par centimètre cube est, en effet,  $\alpha n^2$ .

Or, d'une part, ce coefficient  $\alpha$  est plus petit pour les

électrons que pour les ions négatifs normaux, ainsi qu'il a été démontré par J.-J. Thomson <sup>(1)</sup>. D'autre part, à cause de leur grande mobilité, on peut obtenir sous les mêmes tensions appliquées au condensateur de mesure, une densité  $n$  plus petite dans le cas des électrons que dans le cas des ions négatifs.

Si, dans ces conditions, les ions négatifs dans l'argon sont pour la plupart des électrons, on doit s'attendre à trouver

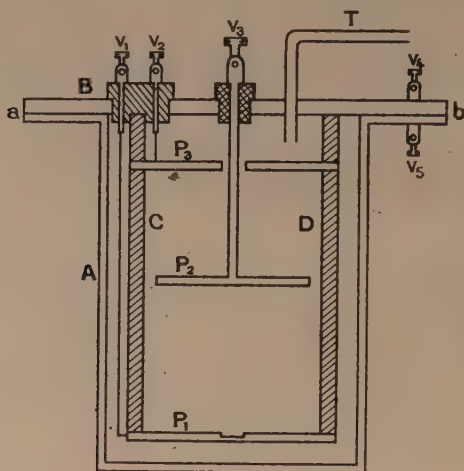


Fig. 4.

que la saturation des courants d'ionisation, toutes choses égales d'ailleurs, soit beaucoup plus facile dans l'argon que dans l'air.

Cette prévision a été confirmée ainsi qu'il résulte des courbes II des figures 2 et 3, la première de ces courbes étant relative à l'argon soumis à une première purification et la deuxième, à l'argon soigneusement purifié.

Si l'on compare, tout d'abord, ces courbes entre elles, on constate l'effet remarquable de l'état de pureté de l'argon

<sup>(1)</sup> J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, **47** (1924), n° 778, p. 337.

sur la forme du courant d'ionisation : on obtient un courant qui se sature d'autant plus facilement que l'état de pureté du gaz est plus parfait.

Si l'on compare ensuite chacune de ces courbes aux courbes correspondantes obtenues dans l'air atmosphérique, on remarque, conformément à ce qui avait été prévu, les différences très considérables qui existent entre les tensions de saturation ; ainsi, par exemple, dans le cas de la figure 3, la saturation est obtenue dans l'argon sous une tension de 50 volts, tandis que dans l'air cette saturation est encore loin d'être atteinte sous une tension de 1760 volts, ainsi que le montre bien nettement la courbe III (courbe I tracée à une échelle plus petite pour les tensions).

**2. Conditions expérimentales.** — Toutes les courbes précédentes ont été obtenues lorsque le sens du champ électri-

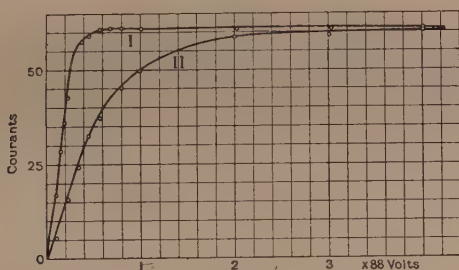


Fig. 5.

que appliqué entre les deux plateaux  $P_1$  et  $P_2$  de la chambre d'ionisation (fig. 4), était celui pour lequel les ions négatifs se dirigeaient vers le plateau relié à l'électromètre (plateau  $P_2$ ), la source d'ionisation étant sur le plateau opposé (plateau  $P_1$ ). Cette source d'ionisation était constituée par un dépôt de polonium sur une lame d'argent, recouverte d'une mince feuille de mica qui protégeait la chambre con-

tre les projections de matière radioactive (M<sup>me</sup> Curie, *Le Radium*, 1910). Un dépôt mince d'or sur cette feuille évitait toute accumulation de charges électriques sur la lame.

La feuille de mica avec son dépôt d'or, réduisait le parcours des rayons  $\alpha$  à environ 2,8 cm. ; comme, d'autre part, la distance des plateaux de la chambre d'ionisation était dans ces expériences de 3,5 cm., l'ionisation n'intéressait qu'une certaine fraction du volume total compris entre les deux plateaux. Il en résultait que l'on n'obtenait pas les mêmes courants lorsque l'on changeait le sens du champ électrique, ainsi que le montrent les deux courbes de la figure 5. La courbe I correspond au sens précédemment indiqué et la courbe II au sens opposé. On constate, en particulier, que la saturation du courant est plus difficilement réalisée sur cette dernière courbe.

**3. Chambre d'ionisation.** — La chambre d'ionisation (fig. 4) est une chambre métallique, cylindrique, parfaitement étanche ; elle est composée de deux parties A et B qui s'ajustent au moyen d'un rodage plan graissé *ab*.

Sur la partie B qui sert de couvercle, sont fixées deux colonnes en ébonite C et D qui soutiennent les plateaux  $P_1$  et  $P_3$ . Le plateau  $P_1$  a, en son milieu, un évasement destiné à recevoir la source de polonium ; il est porté à la tension à l'aide de la borne  $v_1$ .

Le plateau  $P_2$ , soutenu par une tige qui traverse un bouchon d'ambre, est relié à l'électromètre à quadrants au moyen de la borne  $v_3$ .

Le plateau  $P_3$  en communication avec la borne  $v_2$  était destiné à compenser, dans les mesures des mobilités par la méthode du champ alternatif (dont il sera question plus loin), les charges induites par le plateau  $P_1$  sur le plateau  $P_2$ .

Les deux bornes  $v_4$  et  $v_5$  servaient à relier au sol les deux parties A et B de la chambre.

Finalement, le tube T muni d'un robinet, servait à faire le vide dans la chambre et à y introduire les gaz.

Il est à remarquer que toutes les parties en ébonite à l'intérieur de la chambre étaient paraffinées de façon à éviter le contact de l'ébonite avec les gaz.

**4. Montage électrique.** — Ce montage est représenté dans le schéma de la figure 6:

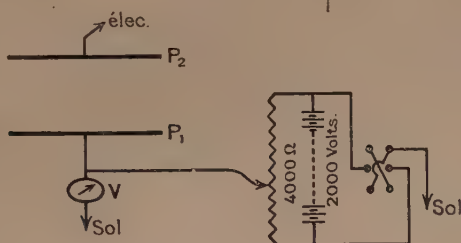


Fig. 6.

Le plateau  $P_2$  de la chambre d'ionisation est relié à un électromètre à quadrants de Curie-Debierne et le plateau  $P_1$  à un dispositif potentiométrique qui permettait de porter ce plateau, soit à une tension positive, soit à une tension négative par rapport au sol.

Le voltmètre  $V$  mesurait cette tension.

**5. Tous les électrons restent libres dans l'argon pur.** — Les résultats obtenus ne conduisent évidemment pas à une évaluation de l'ordre de grandeur des mobilités des ions négatifs dans l'argon. Ils indiquent néanmoins que ces mobilités doivent être extrêmement grandes. Si l'on considère, en particulier, la forme de la courbe d'ionisation (courbe II de la figure 3) caractérisée surtout par la montée rapide de l'intensité du courant, et sa complète saturation sous une tension relativement faible, on a une indication très satisfaisante de ce résultat important à savoir que les

ions négatifs doivent *tous* posséder des mobilités extrêmement grandes.

Ce résultat conduit donc à penser que ces ions sont *tous* des électrons libres.

L'importance de ce résultat m'a fait rechercher par la suite d'autres preuves à l'appui ; je donnerai ces preuves plus loin. Pour le moment on peut admettre ce résultat comme acquis.

---

## CHAPITRE II

### Déformation des courbes d'ionisation dans l'argon pur par addition d'oxygène.

J'ai entrepris ensuite l'étude des déformations subies par les courbes d'ionisation correspondantes à l'argon parfaitement purifié, lorsqu'on mélangeait à l'argon, des gaz présentant un caractère plus ou moins électro-négatif.

Ces déformations sont notables. Elles montrent d'une façon immédiate l'action de ces gaz sur les électrons libérés des atomes d'argon. Ces électrons ne pouvant se fixer sur l'argon, sont captés par les molécules étrangères et deviennent ainsi des ions de très faible mobilité.

La courbe III que l'on a tracée dans la figure 2, montre, par exemple, la déformation subie par la courbe I, relative à l'argon, à la suite d'une rentrée d'air dans l'appareil.

Ce fait nous montre donc que dans l'air il y a des gaz ayant une affinité pour les électrons.

Franck <sup>(1)</sup> a montré le premier que parmi ces gaz l'oxygène présente une affinité remarquable ; une proportion de 1,2 o/o d'oxygène dans l'argon serait, d'après lui, suffisante pour faire disparaître tous les ions de grande mobilité. Cette même affinité a été également mise en évidence par M. Laporte <sup>(2)</sup> ainsi que je l'ai rappelé précédemment et a fait l'objet de quelques recherches de Loeb et Wahlin <sup>(3)</sup>. J'ai été ainsi amené à étudier l'oxygène.

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(2)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(3)</sup> LOEB, *Phil. Mag.* t. 46, p. 1088 (1923) ; WAHLIN, *Phys. Rev.*, t. 19, p. 173 (1922).

## A. — CAS D'UNE IONISATION EN VOLUME

**1. Conditions expérimentales.** — Dans une première série de recherches, cette étude a été faite dans des conditions expérimentales analogues aux précédentes : la chambre d'ionisation était la même et les rayons  $\alpha$  de la source de polonium, déposée, comme précédemment, sur le plateau  $P_1$  de cette chambre, ionisaient un certain volume compris entre les plateaux  $P_1$  et  $P_2$  dont la distance avait été portée à 4 cm.

**2. Technique employée.** — La chambre d'ionisation était tout d'abord remplie d'argon pur jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique. Cette pression était mesurée par le manomètre DE représenté dans la figure 7. *Ch* représente la chambre d'ionisation. Le volume de cette chambre étant connu, on pouvait calculer la masse d'argon introduite.

Quelques heures après l'introduction de l'argon, on mesurait le courant obtenu sous différentes tensions continues et l'on construisait la courbe d'ionisation correspondante.

L'oxygène était introduit ensuite par petites quantités ; à chacune de ces quantités correspondait une déformation de la courbe précédente, d'autant plus importante que cette quantité était plus grande.

Pour faire cette introduction, je me suis servi du manomètre DE qui m'a permis de mesurer en même temps les quantités d'oxygène introduites et de suivre quantitativement le phénomène de la déformation. A ce manomètre étaient soudés, d'une part, les ballons A et B et, d'autre part, le tube C beaucoup plus large que les tubes capillaires D et E. Par la manœuvre de la cuve F, on pouvait faire descendre le mercure dans les tubes C et D où le vide

avait été fait et aspirer ainsi dans ces tubes, l'oxygène qui remplissait les deux ballons A et B.

Ceci étant fait, on fermait le robinet *b* et l'on remontait la cuve F de façon à comprimer l'oxygène jusqu'à ce que l'on obtienne une pression supérieure à celle de l'argon dans la chambre d'ionisation. On fermait ensuite le robinet *d*.

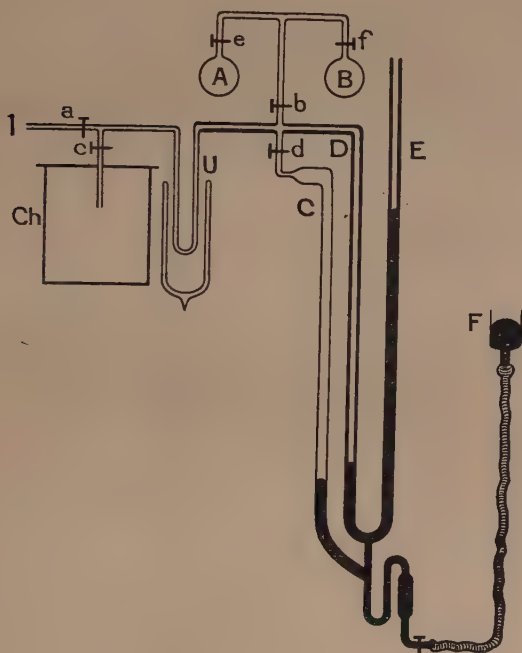


Fig. 7.

L'oxygène occupait dans ces conditions le volume  $V$  compris entre les robinets *abcd* et la division 1000 marquée en haut de l'échelle du tube calibré D, plus le volume d'un certain nombre  $n$  de divisions de ce tube D, c'est-à-dire le volume  $V + nv$ ,  $v$  étant le volume correspondant

à chaque division. On avait ainsi une masse d'oxygène égale :

$$m = \frac{(V + nv)d\pi}{1 + at} \times \frac{H + \delta}{760}$$

$d$  étant la densité de l'oxygène,  $H + \delta$  la pression de l'oxygène,  $t$  la température et  $\pi$  la masse spécifique de l'air à  $0^\circ$  et 760 mm.

On plongeait ensuite le tube U dans un vase de Dewar contenant de l'alcool fondant ( $-116^\circ$ ). Ceci était destiné à enlever les dernières traces de vapeur d'eau de l'oxygène.

La pression du gaz étant toujours supérieure à celle de l'argon, on ouvrait rapidement le robinet  $c$  de la chambre d'ionisation et on le refermait dès qu'une petite quantité d'oxygène était entrée dans la chambre. On enlevait ensuite le vase de Dewar et on laissait rétablir l'équilibre de température. La pression de l'oxygène étant devenue  $H + \delta'$  ( $\delta' < \delta$ ) et le nouveau volume occupé étant  $V + n'v$ , ( $n' < n$ ), la masse restante était :

$$m' = \frac{(V + n'v)d\pi}{1 + at} \times \frac{H + \delta'}{760}.$$

La masse introduite était donc :

$$m - m' = \frac{d\pi}{760} \times \frac{1}{1 + at} [(V + nv)(H + \delta) - (V + n'v)(H + \delta')].$$

Dans le cas où l'on ne connaissait pas le volume  $V$ , on ramenait, après l'introduction de l'oxygène, la pression à sa valeur primitive, soit  $H + \delta$ . Le volume occupé par l'oxygène restant étant devenu  $V + n''v$ , on avait simplement :

$$m - m' = \frac{d\pi v}{760(1 + at)} \times (n - n'').$$

On pourrait penser que cette façon d'opérer a l'inconvé-

nient de faire augmenter, à chaque introduction d'oxygène, la pression du gaz dans la chambre d'ionisation et par conséquent de produire une déformation des courbes d'ionisation.

On a dû étudier, à cet effet, l'importance de cette déformation.

L'expérience a montré, cependant, qu'elle était négligeable dans les limites des variations de pression produites par l'introduction de l'oxygène.

*Ainsi les déformations réellement produites par l'addition de l'oxygène et que l'on va maintenant décrire, ne peuvent s'expliquer que par une réduction très considérable de la mobilité moyenne des centres négatifs, due soit à la fixation, soit à la modification des conditions de choc des électrons par les molécules d'oxygène.*

**3. Résultats.** — Les premiers résultats obtenus sont représentés dans la figure 8.

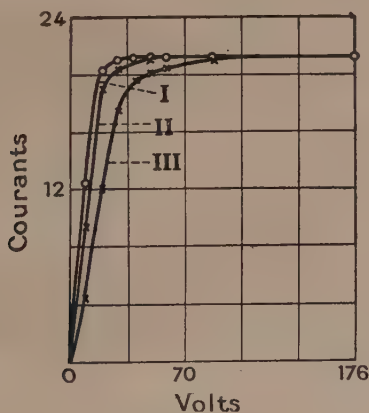


Fig. 8.

La courbe I est relative à l'argon pur, à la pression de 737.9 mm. de mercure. Le volume de la chambre d'ionisation étant de 1 792 cm<sup>3</sup>, la masse d'argon était de 2,910 gr.

La courbe I montre une fois de plus que la saturation est obtenue sous une tension assez petite (40 volts).

Les courbes II et III montrent les déformations qui ont été produites par l'introduction dans la chambre d'ionisation de masses d'oxygène respectivement égales à 0,00008122 gr. et 0,00759 gr., ce qui correspond à des pourcentages en volume respectivement égaux à 0,03 o/o et 0,3 o/o environ.

Si l'on augmente encore la proportion d'oxygène, on obtient les courbes données dans la figure 9 où l'on a retracé

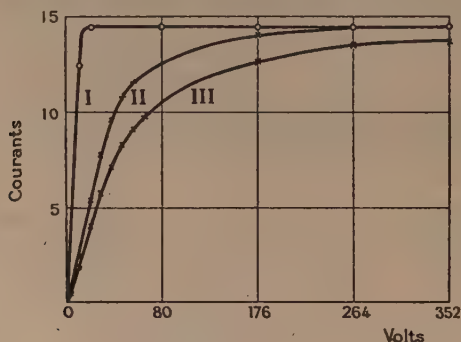


Fig. 9.

la courbe relative à l'argon (courbe I). Les courbes II et III correspondent à des pourcentages d'oxygène respectivement égaux à 2,4 o/o et 4 o/o. Cette dernière courbe semble ne plus se déformer par de nouvelles additions d'oxygène. Cela prouverait que dans les conditions de ces expériences, et pour un pourcentage en volume d'oxygène, égal à 4 o/o, tous les électrons produits dans le gaz par la source ionisante se fixeraient sur les molécules d'oxygène presque immédiatement après leur libération et deviendraient ainsi des ions négatifs.

#### 4. Désaccord entre les résultats obtenus et ceux de Franck.

— Le résultat que l'on vient de souligner, n'est pas en

accord avec ceux qui ont été obtenus par Franck <sup>(1)</sup> qui a trouvé, ainsi qu'il a été dit précédemment, que pour 1,2 o/o d'oxygène, il ne reste plus dans l'argon que des ions négatifs de faible mobilité.

Ce désaccord peut être dû à plusieurs causes, parmi lesquelles il suffira de signaler la différence entre le dispositif expérimental employé par Franck et le mien. Dans la chambre d'ionisation de Franck, les électrons étaient produits dans une chambre auxiliaire et devaient faire un grand parcours avant de pénétrer dans la chambre où leur mobilité était mesurée. Il était donc possible que tout en ayant parcouru un chemin assez long à l'état libre dans la chambre auxiliaire, les électrons fussent néanmoins déjà fixés sur les molécules d'oxygène au moment où leur mobilité était mesurée.

Il y a d'ailleurs une autre circonstance qui limite en quelque sorte l'importance des résultats numériques précédents. En effet, la proportion d'électrons libres que l'on trouve dans un gaz dépend, pour une certaine distance des électrodes, de la valeur de  $\frac{X}{p}$ , X étant le champ et p la pression du gaz. Cela veut dire que dans les expériences de Franck, par exemple, les résultats numériques auraient été différents si, par suite d'un changement des dimensions de l'appareil ou de la fréquence du champ appliqué, les points critiques qui ont fourni les mobilités avaient été différents.

J'ai pu montrer justement à ce sujet, que dans un mélange d'argon et d'oxygène, *la mobilité moyenne des ions négatifs est une fonction du champ appliqué*, sous une pression déterminée.

Cela m'a été possible dans le cas que nous allons maintenant traiter où l'ionisation du gaz était limitée à une couche mince à la surface de l'un des plateaux du condensateur de mesure.

(1) *Loc. cit.*

## B. — CAS D'UNE IONISATION SUPERFICIELLE

**1. Conditions expérimentales.** — Les conditions expérimentales relatives aux recherches précédentes sont assez complexes (l'ionisation étant loin d'être uniforme) et ne permettent donc pas une interprétation simple de l'ensemble des résultats obtenus.

Afin de simplifier ces conditions, j'ai été amené à remplacer l'ionisation en volume par une ionisation superficielle à la surface de l'un des plateaux de la chambre d'ionisation.

On sait que dans ces conditions, le courant à travers

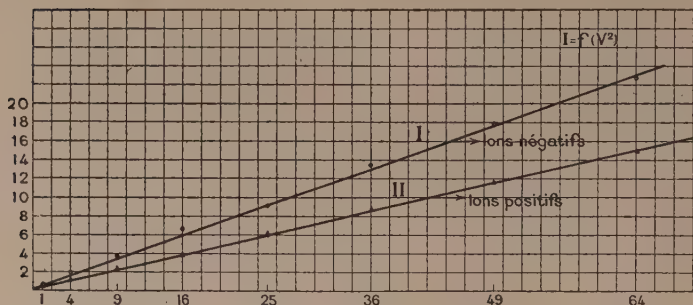


Fig. 10.

le gaz n'est dû qu'au transport des ions du même signe et que l'on peut obtenir, si l'on a des ions d'une mobilité  $K$  bien définie, un courant proportionnel au carré de la différence de potentiel et à la mobilité  $K$ , à condition, toutefois, que la densité d'ions soit très grande au voisinage du plateau où les ions se forment et que les courants soient petits par rapport au courant de saturation.

Ces conditions sont assez faciles à réaliser dans l'air ; je donne à titre d'exemple, deux courbes (I et II de la figure 10)

obtenues dans ce gaz et correspondant respectivement au transport du courant par les ions négatifs et par les ions positifs. On constate que les courants croissent proportionnellement au carré de la différence de potentiel et que le rapport de deux ordonnées correspondant à une même abscisse, donne un rapport assez satisfaisant (1,5) des mobilités des deux espèces d'ions dans l'air utilisé (partiellement sec).

Dans le cas, cependant, de l'argon, il en a été autrement. On n'a pu en aucun cas constater de proportionnalité entre le courant et le carré de la différence de potentiel ; on a, il est vrai, employé des sources d'ionisation qui n'étaient pas extraordinairement intenses, comme il aurait fallu. Cette condition serait nécessaire car on a vu qu'on obtenait, avec des sources moyennement intenses, des courants qui étaient déjà très grands par rapport au courant de saturation sous les plus faibles tensions que l'on pouvait mesurer.

Il nous a paru, cependant, inutile d'employer des sources très intenses ; il n'est pas probable, en effet, que l'on puisse obtenir, même dans le cas de très fortes ionisations, les résultats que la théorie prévoit pour des ions ayant une mobilité  $K$  bien définie, car il semble découler de recherches récentes que la mobilité des électrons n'est pas une constante.

J'ai préféré employer, pour cette raison, des sources qui n'étaient pas, d'ordinaire, très intenses et ceci peut présenter des avantages pour certaines applications comme il sera facile de s'en rendre compte dans la suite de ce travail. D'autre part, cette méthode d'ionisation superficielle reste intéressante dans le cas de l'argon, car la grande différence de mobilité des ions positifs et négatifs doit se traduire par une différence très considérable des courbes d'ionisation correspondantes. A ce point de vue, cette méthode peut nous donner des renseignements utiles sur les différences

de mobilités dont nous avons justement profité dans le cas des mélanges d'argon et d'autres gaz.

**2. Source d'ionisation.** — La source d'ionisation était constituée, comme précédemment, par un dépôt de polonium sur une lame d'argent, mais, dans le cas présent, le parcours des rayons  $\alpha$  était réduit jusqu'à 1 ou 2 mm. seulement.

Cette réduction était faite, en partie, par la feuille de mica qui servait à éviter les projections du polonium hors de son support, et la partie restante par un écran d'or ou de platine d'épaisseur convenable. Le parcours restant des rayons  $\alpha$  était mesuré tout d'abord dans l'air à l'aide d'un écran au sulfure de zinc. On s'assurait ensuite que ce par-

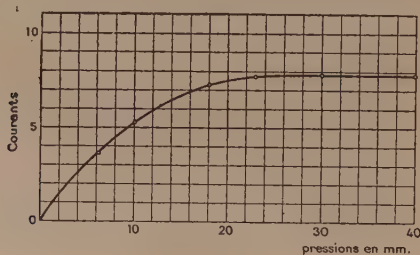


Fig. 11.

cours n'était pas supérieur à 2 mm., en étudiant dans la chambre d'ionisation, la variation du courant de saturation en fonction de la pression. On obtenait des courbes analogues à celles représentées dans la figure 11. Les courants de saturation sont portés en ordonnées et les pressions en abscisses. Dans le cas correspondant à cette courbe, les rayons  $\alpha$  traversaient la distance des plateaux, égale à 5 cm., pour une pression de 26 mm., le courant de saturation devenant constant à partir de cette pression. Les rayons  $\alpha$  avaient donc, à la pression atmosphérique, un parcours qui était environ de 1,7 mm.

**3. Résultats obtenus.** — Les premiers résultats que j'ai obtenus avec cette méthode, sont représentés dans la figure 12. L'argon a été soigneusement purifié et introduit dans la chambre d'ionisation jusqu'à une pression de 701 mm. de mercure (la température étant de 22°).

La courbe I est relative au transport du courant par les ions négatifs et la courbe III au transport par les ions positifs.

On constate, en accord avec ce qui a été dit plus haut, que les deux courbes sont considérablement différentes. J'ai fait ensuite l'étude des modifications produites par l'introduction de l'oxygène, en suivant une technique analogue à celle employée précédemment.

Comme il était à prévoir, *la courbe I s'est déformée à chaque introduction d'oxygène.* Sur la figure 12, la courbe II représente la déformation de la courbe I pour un pourcentage en volume d'oxygène égal environ à 3 o/o. *Par contre, la courbe III, relative aux ions positifs, ne s'est pas du tout déformée.*

Nous obtenons ainsi un premier résultat important à savoir que les molécules d'oxygène se fixent de préférence sur les électrons plutôt que sur les ions positifs, la déformation de la courbe I provenant vraisemblablement de la formation d'ions négatifs d'oxygène.

Il pourrait toutefois se produire que les ions positifs d'argon arrachent un électron aux molécules neutres d'oxygène qu'ils rencontrent, la différence de mobilité des ions positifs d'argon et des ions positifs d'oxygène étant trop petite pour qu'il en résulte une déformation appréciable de la courbe III.

Un deuxième résultat qui ressort de la forme de la courbe II est le suivant : cette courbe diffère de très peu de la courbe III pour les faibles tensions, ce qui indiquerait que la *mobilité moyenne* des ions négatifs est du même ordre de grandeur que celle des ions positifs, c'est-à-

dire, que sous ces faibles tensions, dans les conditions de ces expériences (différentes de celles relatives à une ionisation en volume) et pour un pourcentage en volume d'oxygène égal à 3 o/o on ne décèle plus d'électrons.

On voit, néanmoins, que dès que l'on augmente le champ, les courbes II et III se séparent et la courbe II approche rapidement de la saturation. Ceci indiquerait donc que la *mobilité moyenne des ions négatifs augmente avec le champ*.

Ce résultat est important. Il justifie, d'une part, ce que nous avons dit des expériences de Franck sur l'influence de l'oxygène sur la disparition des électrons dans l'argon. D'autre part, il montre nettement que des deux théories sur le mécanisme de formation des ions négatifs, celle de J.-J. Thomson et celle de Wellish, dont nous nous occuperons plus loin, cette dernière est à rejeter.

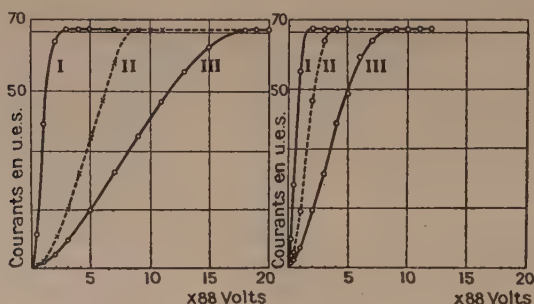


Fig. 12.

Fig. 13.

**4. Influence de la pression sur la déformation relative des courbes d'ionisation.** — Les expériences précédentes ont été réalisées dans le cas où l'argon était à la pression atmosphérique. J'ai fait des expériences analogues sous d'autres pressions afin d'étudier l'influence de la pression sur la déformation relative des courbes d'ionisation.

Il a été constaté que pour la même proportion d'oxy-

gène, la déformation relative des courbes d'ionisation diminue avec la pression. J'ai donc obtenu aux basses pressions des déformations relativement plus petites qu'aux hautes pressions. Les courbes de la figure 13 en donnent un exemple, si on les compare aux courbes analogues de la figure 12. En effet, les courbes de la figure 13 ont été obtenues à une pression voisine de 272 mm. tandis que les courbes de la figure 12 sont relatives à une pression voisine de la pression atmosphérique. En particulier, les courbes II des deux figures donnent les déformations subies par les courbes I relatives aux électrons, pour la même proportion (3 o/o) d'oxygène.

---

### CHAPITRE III

#### **Courants d'ionisation sous tension alternative dans l'argon. Déformation des courbes par addition d'air.**

Les faits expérimentaux que j'ai exposés jusqu'ici ont abouti à cette conclusion, confirmée par les résultats d'autres expérimentateurs, que dans l'argon parfaitement purifié, débarrassé, au moins, de certaines impuretés, les ions négatifs ont à la pression atmosphérique, sinon tous, du moins la plupart, de très grandes mobilités et qu'il est légitime de penser que ces ions « de grande mobilité » sont des électrons libres.

La question que je me propose maintenant d'étudier, c'est de savoir si parmi ces électrons il peut encore exister ou non des ions de faible mobilité.

La méthode que j'ai choisie pour faire cette étude avait donc pour but de déceler ces ions <sup>(1)</sup>. Elle a eu cet avantage d'être applicable en même temps à l'étude des ions positifs dont la mobilité a pu être mesurée.

Elle consistait à comparer les courants d'ionisation dus aux ions négatifs dans l'argon pur (l'ionisation étant superficielle) et obtenus sous tension continue, aux courants produits lorsqu'on remplaçait cette tension par une tension alternative de basse fréquence.

Les résultats obtenus vont montrer tout l'intérêt que

<sup>(1)</sup> MARIO A. DA SILVA, *Comptes Rendus*, t. 187, p. 32 (1928).

présente cette méthode, non seulement dans le cas de l'argon, mais aussi dans le cas d'autres gaz, comme l'azote et l'hydrogène.

**1. Montage électrique.** — Le montage relatif aux mesures sous tension continue est le même que celui qui est décrit au chapitre premier.

Pour les mesures sous tension alternative, on s'est servi du montage représenté par le schéma de la figure 14.

Comme tension alternative, j'ai employé une tension sinusoïdale de 42 ou 50 périodes par seconde. (Récemment

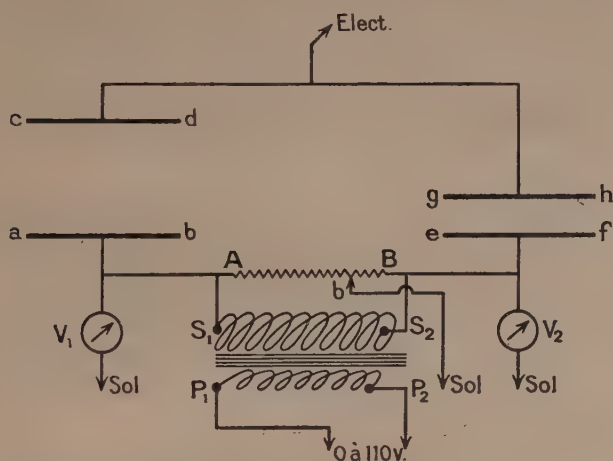


Fig. 14.

cette tension a été remplacée par une tension alternée donnant une tension constante pendant chaque demi-période.)

Cette tension était fournie par un transformateur du type industriel pouvant donner jusqu'à 2 000 volts efficaces.

Le primaire et le secondaire de ce transformateur sont représentés sur le schéma, respectivement en  $P_1P_2$  et  $S_1S_2$ .

Le secondaire est fermé sur une résistance  $AB$  de 100 000 ohms, sans self, sur laquelle glisse le contact  $b$  qui permet

de mettre au sol un point quelconque de cette résistance.

L'extrémité A est reliée au plateau inférieur de la chambre d'ionisation au voisinage duquel sont produits les ions par la source de polonium (ionisation superficielle). La tension efficace à laquelle est porté ce plateau, est mesurée par le voltmètre électrostatique  $V_1$ .

L'extrémité B est reliée à un condensateur de capacité variable dont l'un des plateaux est bien isolé et peut être ainsi relié à l'électromètre. Ce condensateur sert à compenser les charges induites par le plateau inférieur *ab* de la chambre d'ionisation sur le plateau supérieur *cd*. A cet effet, on règle la capacité du condensateur et la position du contact *b* jusqu'à ce que l'on n'observe plus de départ brusque du spot lumineux au moment où l'on isole les quadrants de l'électromètre et auxquels sont réunis les deux plateaux *cd* et *gh*.

**2. Mesure des courants.** — L'intensité moyenne des courants était mesurée par une méthode de zéro. On s'est servi, soit d'un quartz piézo-électrique de Curie, soit d'un courant d'ionisation auxiliaire dont la valeur était connue d'après la tension continue appliquée à la chambre d'ionisation où ce courant était produit. Ce courant était opposé au courant à mesurer et réglé de façon à maintenir au zéro l'aiguille de l'électromètre.

**3. Conditions expérimentales.** — Dans ces expériences, la chambre d'ionisation utilisée était la même que précédemment et l'ionisation était produite à la surface du plateau  $P_1$  de cette chambre, le plateau  $P_2$  étant relié à l'électromètre. L'épaisseur de la couche ionisée était à peu près de 1 mm. et la distance des plateaux, de 5 cm.

**4. Résultats.** — L'application de cette méthode à l'argon parfaitement purifié a donné les résultats suivants (fig. 15).

La courbe I, obtenue sous tension continue et relative au transport du courant par les ions négatifs, est identique à celles que l'on a indiquées au chapitre précédent (les conditions expérimentales étant les mêmes dans les deux cas).

La courbe II correspond aux nouvelles conditions ; elle a été obtenue avec une tension sinusoïdale dont la fréquence était de 42 périodes par seconde. Les courants en U. E. S. sont portés en ordonnées et les tensions efficaces en abscisses.

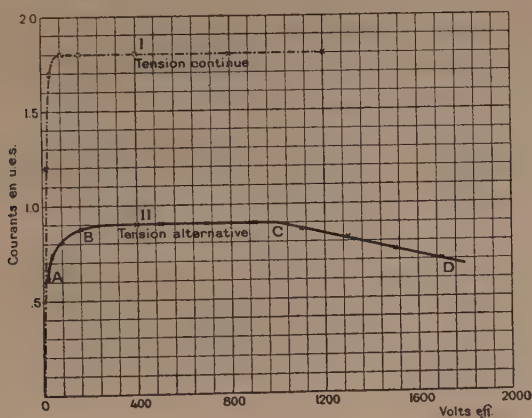


Fig. 15.

Considérons tout d'abord la partie ABC de cette courbe. On remarque que cette courbe n'est tracée qu'à partir du point A qui correspond à une tension efficace de 5 volts.

Pour cette tension, on a donc déjà un courant assez intense et le sens de la déviation de l'aiguille de l'électromètre a montré que ce courant était un courant de charges négatives. Ces charges ont donc une mobilité supérieure à 470 cm./sec.

Mais le fait le plus important, c'est que sous une tension de 200 volts eff., le courant atteint une valeur égale

à la moitié du courant de saturation, sous tension continue, laquelle reste constante à partir de cette tension, dans un large intervalle de tensions. Dans tout cet intervalle, les ions dits normaux, c'est-à-dire, les ions moléculaires, effectuent des oscillations dont l'amplitude est plus petite que la distance des plateaux. Le courant, jusqu'au point C de la courbe, est donc dû seulement aux ions négatifs de très grande mobilité, mobilité sans doute supérieure de beaucoup à 470 cm./sec.

Ce résultat confirme tout d'abord l'existence d'électrons libres dans l'argon à la pression atmosphérique. En outre, il nous fournit la réponse à la question que nous nous sommes proposé, à savoir s'il peut encore exister des ions négatifs de faible mobilité dans l'argon pur. En effet, les résultats obtenus nous montrent que ces ions n'y existent pas du tout car le fait d'obtenir un courant qui devient égal à la moitié du courant de saturation sous tension continue, indique que *tous* les ions négatifs ont des mobilités extrêmement grandes, donc tous ces ions sont des électrons libres. Pendant la demi-période qui est favorable aux électrons, on reçoit, pratiquement, tous ceux qui sont produits pendant cet intervalle de temps, tandis que pendant la demi-période favorable aux ions positifs, il n'y a pas de charges apportées à l'électromètre (jusqu'au point C de la courbe).

**5. Déformations par addition d'air.** — La courbe II de la figure 15 n'est obtenue que si l'argon a été soigneusement purifié. Dès que l'on introduit une petite quantité de gaz ayant une affinité pour les électrons, quelques-uns de ces électrons deviennent des ions de faible mobilité et ne peuvent plus parcourir la distance des électrodes pendant la demi-période qui leur est favorable, d'où une déformation de la courbe II.

Les courbes de II à VI représentées dans la figure 16 indi-

quent cette déformation pour des quantités croissantes d'air atmosphérique, la courbe I étant relative à l'argon pur. On voit que c'est tout d'abord la partie AB qui est modifiée et ensuite toute la courbe. Les courbes IV, V et VI correspondent à des pourcentages d'air respectivement égaux à 7 o/o, 11 o/o et 12 o/o.

**6. Mobilité des ions positifs dans l'argon.** — Nous allons maintenant nous occuper des ions positifs qui sont produits dans le gaz en même temps que les électrons par la source

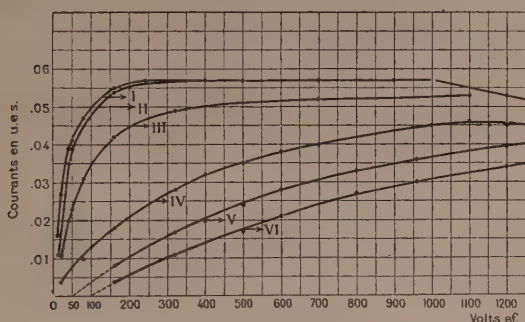


Fig. 16.

ionisante et qui, sous l'action du champ alternatif appliqué, effectuent des oscillations dont l'amplitude dépend de la valeur maximum de la tension. Il est évident que si l'on augmente suffisamment cette tension, les ions positifs finissent par atteindre le plateau relié à l'électromètre. L'arrivée de ces ions se traduira par une diminution du courant qui correspond à la partie BC de la courbe que nous avons considérée (fig. 15). C'est, en effet, ce que l'on constate : à partir du point C le courant commence à diminuer, indiquant ainsi l'arrivée des ions positifs. Ce point C va donc nous permettre de déterminer la mobilité

des ions positifs. En effet, on sait que le chemin  $dx$  parcouru par un ion positif pendant le temps  $dt$ , est

$$dx = \frac{KV_0 \sin \omega t}{d} dt$$

$K$  étant la mobilité de l'ion,  $d$  la distance des plateaux et  $V_0 \sin \omega t$  la tension appliquée.

Au point C correspond donc une tension  $V_0$  définie par l'équation

$$d = \int_0^{\frac{\pi}{\omega}} \frac{KV_0 \sin \omega t}{d} dt = \frac{2KV_0}{d\omega}.$$

On peut encore écrire si l'on désigne par  $n$  la fréquence et  $V_{\text{eff}}$  la tension efficace  $\frac{V_0}{\sqrt{2}}$  :

$$K = \frac{\pi nd^2}{\sqrt{2} \cdot V_{\text{eff}}}.$$

On trouve ainsi pour le point C de la courbe II de la figure 15 une valeur de  $K = 2,2$  cm./sec., à la pression atmosphérique.

Si l'on suppose négligeable la diffusion des ions et la recombinaison, on déduit l'équation suivante pour la partie CD de la courbe II considérée :

$$I = \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \arccos \left( 1 - \frac{2V_{0\text{max}}}{V_{\text{max}}} \right) \right] I_0$$

où  $I_0$  est le courant de saturation sous tension continue et  $I$  le courant sous la tension efficace

$$V_{\text{eff}} = \frac{V_{\text{max}}}{\sqrt{2}}.$$

La partie CD devrait donc atteindre asymptotiquement l'axe des abscisses. En outre, on devrait avoir une valeur  $I = \frac{I_0}{4}$  pour  $V_{\text{max}} = 2V_{0\text{max}}$ .

Ce dernier résultat, du moins, semble ne pas se vérifier sur la courbe obtenue.

J'ai voulu me rendre compte si les résultats théoriques pouvaient être mieux vérifiés avec des intensités d'ionisation plus faibles. En outre, j'ai voulu voir si la position du point C était indépendante de l'intensité de l'ionisation, c'est-à-dire si l'on pouvait considérer le champ comme n'étant pas déformé par la charge spaciale.

J'ai obtenu, à cet effet, parmi beaucoup d'autres, les

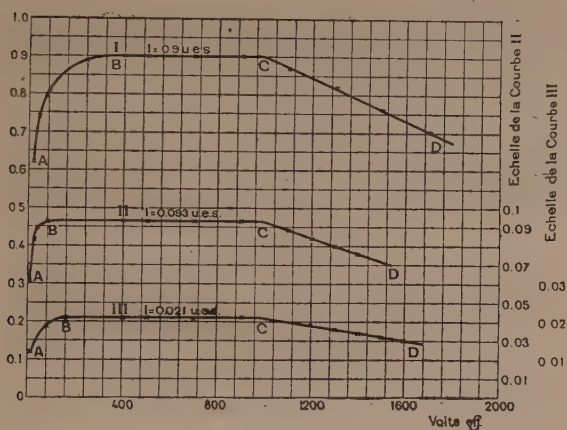


Fig. 17.

courbes représentées dans la figure 17 qui correspondent à des intensités d'ionisation très différentes. Il ressort de l'examen de ces courbes, d'une part que la position du point C reste la même aux erreurs d'expérience près et d'autre part que la condition théorique  $I = \frac{I_0}{4}$  pour  $V_{\max} = 2V_{0\max}$  est presque satisfaite dans le cas de la plus faible ionisation employée.

On déduit de ces résultats que la position du point C peut être considérée comme bien déterminée quoique l'on

obtienne une valeur de  $K$  supérieure à celle donnée par d'autres expérimentateurs (1,36).

**7. Remarques.** — Une des raisons qui peut expliquer la valeur un peu élevée à laquelle on a été conduit pour la mobilité des ions positifs dans l'argon, est celle qui résulte de la considération de l'âge des ions en question.

Erikson, en effet, a montré depuis longtemps que la mobilité des ions positifs *jeunes* est toujours plus grande que celle des ions *vieux*. Dans l'air atmosphérique, par exemple, Erikson a montré que les ions positifs dont l'âge est inférieur à 0,03 sec., ont une mobilité 1,4 fois plus grande que celle des ions plus *vieux*.

Or, l'âge des ions positifs dans l'argon dont j'ai mesuré la mobilité, est de l'ordre du centième de seconde, c'est-à-dire inférieur même à celui pour lequel l'effet en question a été mis en évidence dans l'air. Il est donc vraisemblable que l'on aurait été conduit à une valeur plus petite de la mobilité si l'on avait employé, par exemple, un champ électrique de fréquence plus basse, c'est-à-dire, si l'on avait mesuré la mobilité, après un séjour plus long des ions dans le gaz.

On peut maintenant se demander par quel effet le temps de séjour modifie la mobilité des ions.

On pourrait admettre, comme Erikson, que les ions positifs jeunes sont des ions monomoléculaires et que ces ions deviendraient bimoléculaires après un temps de séjour très court dans le gaz.

J'admettrai, néanmoins, dans le cas présent de l'argon, un point de vue entièrement différent, du moins jusqu'à preuve du contraire.

Il est, en effet, vraisemblable, que les ions positifs d'argon soient toujours monomoléculaires, car il est naturel que l'absence d'affinité chimique et d'affinité électronique des atomes d'argon, soit complétée par une affinité également

nulle de ces atomes pour les charges positives. Dans ces conditions, l'âge des ions serait sans effet sur la mobilité, celle-ci devant toujours correspondre aux ions monomoléculaires.

Comment expliquer alors la différence des valeurs trouvées pour cette mobilité ? Il semble que, même d'après les résultats de mes propres expériences, on puisse attribuer à des traces de certaines impuretés, les désaccords constatés. Je dois rappeler, en effet, que j'ai employé jusqu'ici une chambre d'ionisation comportant un rodage graissé et un robinet également graissé : il en résulte, qu'il existe toujours à l'intérieur de cette chambre des vapeurs organiques. Si les résultats obtenus ont montré que ces vapeurs étaient sans effet sur les électrons, rien ne justifie qu'il en soit de même pour les ions positifs. Il est au contraire très probable que les molécules de ces vapeurs se fixent sur les ions primitifs monomoléculaires d'argon et donnent ainsi lieu à des ions plus lourds.

S'il en est ainsi, il est évident que l'influence des impuretés organiques, ou autres, se fait sentir d'autant plus que les ions sont plus *vieux*.

On est ainsi conduit à penser que dans l'argon souillé de traces d'impuretés électro-positives, les ions soient d'autant plus mobiles qu'ils sont plus jeunes et qu'en absence de toute impureté, ils gardent une composition monomoléculaire et, à cet état, il est possible qu'il corresponde une mobilité plus grande que celles qui ont été trouvées jusqu'ici.

Cette manière de voir est en partie confirmée par des résultats que j'ai obtenus concernant la variation de la mobilité avec la pression. J'ai, en effet, constaté que cette mobilité, dans les conditions des expériences antérieures, augmentait toujours plus vite que l'inverse de la pression. Cette influence des impuretés ne saurait, toutefois, être prouvée d'une façon nette que si l'on pouvait effectuer une

mesure de la mobilité des ions positifs dans des conditions de pureté de l'argon beaucoup plus parfaites que celles employées jusqu'ici.

Les recherches que j'ai entreprises dans ce sens sont à peine commencées et, pour cette raison, il ne m'est pas possible de donner ici des résultats. Je décris, néanmoins, à la fin de ce travail, un modèle d'une chambre d'ionisation avec laquelle ces recherches sont poursuivies.

---

## CHAPITRE IV

### Courants d'ionisation sous tension continue et alternative, dans l'azote et dans l'hydrogène purs.

L'application des méthodes antérieures à l'azote et à l'hydrogène soumis à des purifications aussi parfaites que possible, peut fournir des résultats intéressants lorsqu'on les compare aux résultats analogues obtenus pour l'argon.

L'intérêt de cette application est surtout de savoir si l'azote et l'hydrogène possèdent, comme l'argon, la propriété d'avoir une affinité nulle pour les électrons.

Il en serait ainsi d'après Loeb et Wahlin <sup>(1)</sup>. Je vais montrer qu'il en est cependant autrement, du moins, dans les conditions de mes expériences.

Ces expériences ont été effectuées dans des conditions tout à fait identiques aux précédentes, il n'y a eu que les gaz de changés.

**1. Azote.** — Les courbes de la figure 18 indiquent les résultats obtenus. La courbe I est relative au transport du courant par les ions négatifs. On remarque tout de suite une première différence avec la courbe correspondante dans l'argon : à la montée très rapide du courant à partir de l'origine, succède une portion de la courbe où l'on voit que le courant augmente très peu avec la tension jusqu'au moment où le courant atteint la saturation. Cela résulte

(1) LOEB, *Phil. Mag.*, t. 43, p. 229 (1922).

de l'existence de quelques ions négatifs peu mobiles. En effet, la courbe II obtenue sous tension alternative (fréquence 50 périodes par seconde), n'atteint plus, comme dans le cas de l'argon, la moitié du courant de saturation sous tension continue. Cette courbe montre que s'il y a des électrons en très grand nombre, il y a aussi des ions négatifs peu mobiles. L'arrivée de ces ions n'est pas visible sur la courbe obtenue, mais il est vraisemblable que ces ions soient des ions négatifs d'azote, le gaz ayant été débarrassé de toute impureté électronégative.

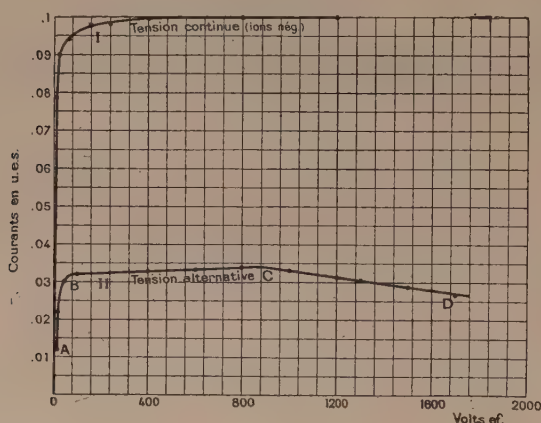


Fig. 18.

L'arrivée des ions positifs est, par contre, visible sur la courbe : à partir d'une certaine tension, on voit que le courant commence à diminuer. Cette tension est évidemment moins bien déterminée ici que dans le cas de l'argon.

Si l'on calcule la mobilité des ions positifs, d'après le point C de la courbe, on obtient pour cette mobilité la valeur 3,1 cm./sec. Ici encore on trouve une valeur plus grande que celle donnée par d'autres expérimentateurs. Il est évident que les mêmes considérations sur l'âge des ions,

que l'on a faites précédemment, peuvent s'appliquer ici, si, toutefois, l'on ajoute que dans le cas de l'azote rien ne peut nous faire penser que les ions positifs d'azote soient eux aussi monomoléculaires ; cette question est d'ailleurs secondaire ici.

Le fait qu'il importe de faire ressortir dans ce paragraphe, est celui de *l'existence d'ions négatifs d'azote*, c'est-à-dire d'une affinité *non nulle* de l'azote pour les électrons.

**2. Hydrogène.** — Des mesures analogues aux précédentes ont été effectuées avec l'hydrogène, et les résultats sont indiqués par les courbes de la figure 19.

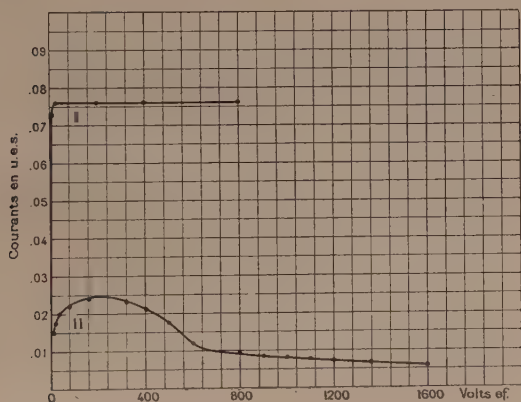


Fig. 19.

La courbe I est relative au transport du courant par les ions négatifs. Cette courbe a une forme analogue à celle que l'on obtient dans l'argon, ce qui pourrait nous amener à conclure que dans l'hydrogène les électrons restent également tous libres.

Si l'on considère, toutefois, la courbe II obtenue sous tension alternative (fréquence 50 périodes par seconde), on constate que le courant maximum obtenu est plus petit

que la moitié du courant de saturation sous tension continue.

Ce résultat semble donc contraire à la conclusion précédente. Il est cependant difficile de conclure, car il peut se faire que les faibles valeurs obtenues pour les courants soient dues à ce qu'il y ait en même temps dans le gaz des ions positifs très mobiles qui arriveraient à l'électromètre avant que le courant des ions négatifs devienne égal à la moitié du courant de saturation.

L'existence d'ions positifs ayant une grande mobilité, serait même en accord avec la courbe que j'ai obtenue pour ces ions sous tension continue. Cette courbe était, en effet, très peu différente de celle des ions négatifs.

Sur la courbe II, l'arrivée des ions positifs ne devient apparente qu'à partir du moment où le courant commence à diminuer, c'est-à-dire à partir de 240 volts ; à cette tension correspond une mobilité égale à 11 cm./sec., plus grande déjà que celles qui ont été indiquées jusqu'ici pour les ions positifs d'hydrogène.

Les ions positifs dont nous avons soupçonné l'existence auraient donc une mobilité encore plus grande.

En résumé, nous pouvons dire que les résultats obtenus nous conduisent à deux alternatives : soit l'existence d'ions positifs ayant de très grandes mobilités, soit une affinité non nulle de l'hydrogène pour les électrons.

**3. Remarques.** — Je voudrais faire très rapidement quelques remarques sur les résultats précédents.

Ces résultats ont montré, d'une part, l'existence d'ions négatifs d'azote, d'autre part, l'existence probable d'ions négatifs d'hydrogène.

Or, ces deux résultats ne sont pas en accord, en particulier avec ceux de Loeb, ce physicien prétendant que l'azote et l'hydrogène possèdent une affinité nulle pour les électrons.

Ce désaccord peut, néanmoins, être plus apparent que réel. En effet, il est à remarquer que le procédé d'ionisation que j'ai employé est différent de celui de Loeb. L'ionisation dans mes expériences était toujours produite par les rayons  $\alpha$  du polonium, tandis que Loeb a utilisé presque toujours des électrons produits par effet photoélectrique.

Or, on sait que les rayons  $\alpha$  produisent dans l'azote et dans l'hydrogène des *formes actives* constituées soit par des atomes, soit par des molécules triatomiques. Il est possible dans ces conditions que les ions négatifs que j'ai observés, proviennent de la fixation de ces *formes actives* sur les électrons.

-Il ne serait pas impossible, d'autre part, que les molécules  $H^2$  ou  $N^2$  aient une affinité pour les électrons, et Loeb en convient même pour l'hydrogène. Relativement à  $N^2$ , il est vrai que l'on ne trouve pas par la méthode du spectrographe de masse, des ions  $N^{2-}$  ; il est à rappeler, cependant, que les conditions de champ et de pression dans cette méthode, étant considérablement différentes des miennes, sont favorables à la *non-formation* de ces ions.

---

## CHAPITRE V

### La préparation et la purification des gaz.

L'argon, l'azote et l'hydrogène qui ont été employés au cours de ce travail, étaient contenus dans des tubes métalliques sous forte pression ; je n'ai donc eu à m'occuper que de leur purification. Seul l'oxygène a fait l'objet d'une préparation directe.

#### A. — ARGON

1. Description de l'installation utilisée dans la purification de l'argon. — Le schéma de cette installation est représenté dans la figure 20.

Toute l'installation était en cristal, à l'exception des tubes  $T_1$  et  $T_2$  contenant les réactifs destinés à l'absorption des impuretés de l'argon ; ces tubes étaient soit en quartz, soit en Pyrex.

L'extrémité 1 était soudée à l'extrémité 1 représentée par le schéma de la figure 7. L'installation se trouvait donc ainsi reliée à la chambre d'ionisation et au manomètre destiné à mesurer les pressions.

Par l'extrémité 3, on pouvait faire le vide au moyen d'une pompe de Gaede qui permettait d'obtenir une pression inférieure à  $10^{-4}$  mm. de mercure.

L'extrémité 4 était soudée à l'installation de purification de l'azote ou de l'hydrogène ; elle était donc utilisée pour

l'introduction de ces gaz dans la chambre d'ionisation, lorsque ces gaz ont été étudiés.

Par 5, on pouvait faire entrer de l'air atmosphérique dans toute l'installation toutes les fois que cela était nécessaire. L'air ainsi introduit, passait une première fois dans un tube contenant de l'anhydride phosphorique et, après le robinet  $r_4$ , dans un autre tube contenant également de l'anhydride phosphorique. La rentrée d'air était faite très lentement de façon à ce que le gaz fût toujours bien desséché.

La partie entre 6 et  $r_5$  était destinée à la purification chimique de l'argon.

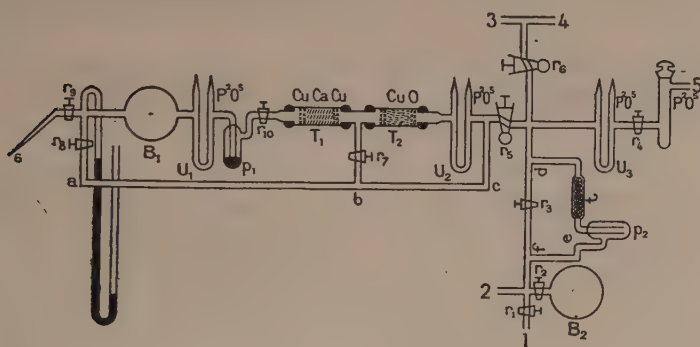


Fig. 21.

Le procédé de purification était celui de MM. Moureu et Lepape.

Le tube  $T_1$  était rempli de calcium en râpures très fines obtenues en perçant à la machine des morceaux de calcium du commerce. On obtenait de cette façon des râpures à éclat métallique donnant toute satisfaction au point de vue de l'absorption énergétique des impuretés.

On employait toujours une colonne de râpures de calcium de 60 à 70 cm. de longueur permettant de purifier plusieurs litres d'argon.

Le tube  $T_2$  était rempli de cuivre et d'oxyde de cuivre.

Ces deux tubes étaient chauffés au moyen de deux fours à environ  $500^\circ$  pendant la purification de l'argon.

Le gaz était desséché dans les tubes  $U_1$  et  $U_2$  contenant de l'anhydride phosphorique et dans le piège à oxygène liquide  $p_2$  ; il était en outre débarrassé de poussières par son passage dans le tube  $t$  au travers de coton d'amianté convenablement traité.

$B_1$  représente un ballon de 3 l. environ et  $p_1$  un petit barboteur à mercure. A l'extrémité 2, était soudé un tube de Plücker (modèle de M. Lepape) servant à l'examen spectroscopique du gaz ; par le jeu de deux robinets, on pouvait faire varier à volonté la pression du gaz dans ce tube.

Le ballon  $B_2$  servait à récupérer une partie de l'argon pur qui remplissait la canalisation après la purification.

**2. Technique de la purification et de l'introduction de l'argon dans la chambre d'ionisation.** — Les réactifs ayant été mis dans les tubes  $T_1$  et  $T_2$ , on commençait par faire le vide dans toute la canalisation y compris la chambre d'ionisation. Tous les robinets représentés sur le schéma étaient donc ouverts, à l'exception du robinet  $r_4$  qui isolait la canalisation de l'atmosphère (à cause du barboteur  $p_1$ , on faisait le vide dans le ballon  $B_1$  par la dérivation  $abc$ ).

On allumait ensuite les deux fours et on chauffait fortement (à une température supérieure à  $500^\circ$ ) de façon à dégager tous les gaz occlus des réactifs. Cette opération, toujours très longue, était poursuivie jusqu'à ce qu'on ait obtenu un bon vide dans toute l'installation. On laissait ensuite l'installation sous le vide pendant quelques jours et on s'assurait qu'elle tenait parfaitement bien le vide.

On pouvait ensuite procéder à la purification du gaz. On commençait par allumer les fours de façon à ne chauffer les tubes qu'à  $500^\circ$  environ. Avant de faire l'intro-

duction de l'argon, on fermait les robinets  $r_8$ ,  $r_{10}$ ,  $r_7$ ,  $r_6$ ,  $r_3$ ,  $r_2$  et  $r_1$ . Cette introduction était faite par la pointe 6 qui avait été introduite à cet effet dans le tube en caoutchouc en communication avec le tube contenant l'argon impur.

On cassait ensuite la pointe 6 et on laissait entrer le gaz dans le ballon  $B_1$  jusqu'à une pression mesurée par le manomètre représenté à côté de ce ballon sur le schéma. D'ordinaire, on laissait séjourner le gaz un certain temps dans ce ballon de façon à ce qu'il se dessèche au contact de l'anhydride phosphorique contenue dans le tube  $U_1$ .

On pouvait ensuite ouvrir doucement le robinet  $r_{10}$  et laisser le gaz commencer à passer sur les réactifs ; on était averti que le gaz commençait à passer par le barbotage du gaz dans le barboteur  $p_1$ . Ce barboteur avait en outre l'avantage de ne laisser écouler le gaz que très lentement,  $U_2$ , dans la dérivation *def*, en passant à travers de coton d'amiante et dans le piège à oxygène liquide  $p_2$ .

Des tubes  $T_1$  et  $T_2$ , le gaz passait dans le tube desséchant  $U_2$ , de là, la dérivation *def*, passait à travers de coton d'amiante et le piège à oxygène liquide  $p_2$ .

Avant d'ouvrir le robinet  $r_1$  et laisser rentrer ainsi le gaz dans la chambre d'ionisation, on faisait l'examen spectroscopique du gaz. Le gaz passait par 2 au tube de Plücker qui était soudé à cette extrémité, ainsi qu'il a été dit précédemment. Cet examen était poursuivi tout en faisant varier, dans de larges limites, la pression du gaz dans le tube. Ce tube était alimenté par la décharge directe d'une bobine de Rumkorf. Le spectre sur lequel se portaient les observations, était donc le spectre rouge de l'argon.

## B. — AZOTE ET HYDROGÈNE

1. Purification de ces gaz. — Dans la purification de ces deux gaz, on a utilisé une installation identique à celle

décrite pour l'argon et qui était soudée, à cet effet, à l'extrémité 4, indiquée sur le schéma de la figure 20.

Pour la purification de l'azote, on faisait passer le gaz sur du cuivre et de l'oxyde de cuivre chauffés au rouge. Des tubes contenant de la potasse et de l'anhydride phosphorique et deux pièges à air liquide, complétaient l'installation.

Pour la purification de l'hydrogène, on remplaçait l'oxyde de cuivre par du calcium en râpures fines.

### C. — OXYGÈNE

**1. Préparation et purification.** — Ce gaz a été préparé par la décomposition par la chaleur du permanganate de potassium. La cornue en verre vert dans laquelle s'effectuait la décomposition, était soudée aussi à l'extrémité 4 de l'installation de la figure 20. Le gaz était desséché et débarrassé de ses impuretés, en passant dans des tubes contenant de la potasse et de l'anhydride phosphorique et dans un piège plongé dans un vase de Dewar contenant de l'alcool fondant. Il était reçu dans des ballons A et B représentés dans la figure 7 jusqu'à la pression atmosphérique.

---

## CHAPITRE VI

### Comparaison des affinités électroniques de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau n'a pas fait jusqu'ici l'objet de recherches directes en ce qui concerne son affinité électronique. On s'est presque toujours limité à étudier simplement son influence sur la mobilité des ions gazeux, et même cette étude, dans la plupart des cas, n'a pas été faite d'une manière quantitative, c'est-à-dire en tenant compte des proportions de vapeur d'eau dans les gaz étudiés.

Ces recherches sur la mobilité des ions gazeux ont néanmoins montré l'influence remarquable de la vapeur d'eau sur la constitution des ions, en particulier, des ions négatifs.

Afin de mettre en évidence, d'une façon directe, l'affinité de la vapeur d'eau pour les électrons, j'ai été amené à étudier les déformations que des quantités connues de vapeur peuvent faire subir à la courbe d'ionisation dans l'argon pur, par une méthode analogue à celle qui a été utilisée dans le cas de l'oxygène.

En outre, en utilisant une remarque faite par M. Laporte dans sa thèse <sup>(1)</sup>, j'ai comparé ces déformations aux déformations produites, dans les mêmes conditions, par des quantités également connues d'oxygène.

**1. Obtention de la vapeur d'eau à l'état pur.** — Il était nécessaire, avant tout, d'opérer sur de la vapeur d'eau

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

débarrassée de toute impureté pouvant fausser les résultats.

Pour obtenir de la vapeur d'eau suffisamment pure, on avait tout d'abord procédé de la façon suivante : on introduisait quelques centimètres cubes d'eau distillée dans un petit ballon vide d'air qui était soudé sur la canalisation à la place occupée par le ballon B, représenté sur le schéma

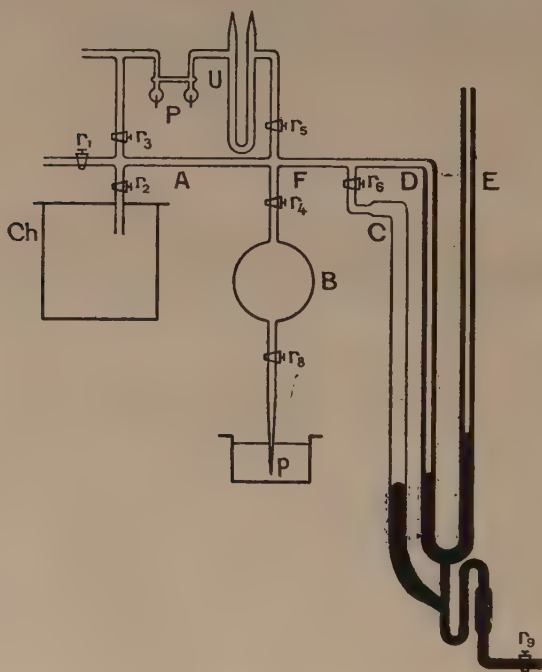


Fig. 21.

de la figure 21. Après l'introduction de cette eau, on pompait dans le ballon au moyen de la pompe à vide utilisée, jusqu'à ce qu'on obtienne un petit glaçon au fond du ballon. Tous les gaz dissous dans l'eau se dégageaient à ce moment et on pouvait alors se servir de ce petit glaçon pour obtenir de la vapeur à l'état pur.

Cependant, les résultats qui vont être décrits plus loin,

ont été obtenus par l'emploi d'un procédé un peu différent et auquel correspond le montage indiqué par le schéma de la figure 21 : le ballon B dans lequel on devait introduire l'eau, était soudé à la canalisation, ainsi qu'il est indiqué sur la figure. Le vide ayant été fait dans ce ballon jusqu'à la pointe *p*, il suffisait de casser cette pointe dans un récipient contenant de l'eau distillée pour que cette eau rentre dans le ballon. On fermait le robinet *r*<sub>8</sub> dès que l'on avait dans le ballon une quantité suffisante d'eau. Pendant cette introduction de l'eau, on continuait à pomper dans le ballon et dans le manomètre, mais ce pompage était fait en utilisant la dérivation *ab* (*r*<sub>1</sub> et *r*<sub>2</sub> étaient donc fermés) comprenant le tube de Plücker P et le tube U contenant de l'anhydride phosphorique. Seuls les gaz dissous dans l'eau et qui se dégagent peu à peu, pouvaient être aspirés dans la pompe, la vapeur d'eau étant absorbée par l'anhydride phosphorique. Le dégagement de ces gaz dissous, était mis en évidence par le tube de Plücker que l'on faisait fonctionner. Or, après quelques minutes de pompage, on constatait que le tube s'éteignait, indiquant donc, qu'à ce moment, on avait, dans la partie AFD et dans le tube manométrique D, de la vapeur d'eau que l'on pouvait considérer comme pure. On isolait alors cette vapeur, de l'eau du ballon, en fermant le robinet *r*<sub>4</sub>.

## 2. Technique de l'introduction de la vapeur d'eau dans la chambre d'ionisation et calcul des quantités introduites. —

Dans les premiers essais que j'ai faits avec la vapeur d'eau, une des difficultés rencontrées a été l'introduction de quantités connues de vapeur d'eau dans la chambre d'ionisation où l'argon avait été introduit auparavant jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Parmi les procédés envisagés pour atteindre ce but, le suivant a été adopté : le tube manométrique D (ou au besoin les deux tubes C et D) (fig. 21) était rempli de

vapeur saturante par le procédé décrit précédemment. Cette vapeur, dont la pression  $p_m$  était mesurée par le manomètre lui-même, occupait ainsi le volume compris entre les robinets  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$ ,  $r_5$ ,  $r_6$  et une certaine division en haut du tube D, donnée par la position du mercure dans ce tube. Soit  $V$  ce volume. On ouvrait ensuite très doucement le robinet  $r_2$  de la chambre d'ionisation : il se produisait un écoulement de l'argon dans le tube AFD et le mercure descendait en D jusqu'à ce que la pression dans ce tube devienne égale à la pression du gaz dans la chambre d'ionisation ; on fermait aussitôt après le robinet  $r_2$ .

On obtenait ainsi un mélange d'argon et de vapeur. Ce mélange était comprimé ensuite de façon à obtenir une pression  $H$  (mesurée par le manomètre) un peu supérieure à celle régnant dans la chambre d'ionisation.

Le volume occupé par la vapeur devenait alors  $V + nv$ ,  $n$  étant le nombre de divisions dont le mercure était descendu et  $v$  le volume correspondant à chaque division. La pression de la vapeur devenait donc égale à

$$p'' = p_m \cdot \frac{V}{V + nv}.$$

Comme la pression du mélange était  $H$ , la pression partielle de l'argon était  $p' = H - p''$ .

Il suffisait alors d'ouvrir pendant un temps très court le robinet  $r_2$  pour faire entrer de l'argon humide dans la chambre ; cette introduction était faite néanmoins tout en conservant constant le volume  $V + nv$  occupé dans le tube par la vapeur.

La pression du mélange étant devenue  $H_1 < H$ , on avait  $H_1 = p'_1 + p''_1$ ,  $p'_1$  et  $p''_1$  étant les nouvelles valeurs des pressions partielles de l'argon et de la vapeur.

On pouvait, dans ces conditions, calculer très facilement la quantité de vapeur d'eau introduite.

En effet, comme le rapport  $\frac{p'}{p''} = r$  était le même avant et après l'introduction, on avait :

$$H_1 = rp_1'' + p_1'' = p_1''(r + 1)$$

$$p_1'' = \frac{H_1}{r + 1}.$$

Les deux pressions partielles de la vapeur  $p''$  et  $p_1''$  étant ainsi connues, on calculait la masse de vapeur introduite par la formule :

$$m = (V + nv)D\pi \times \frac{p'' - p_1''}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

où  $D$  est la densité de la vapeur,  $\pi$  la masse spécifique de l'air à  $0^\circ$  et 760 mm. de pression et  $t$  la température.

**3. Résultats.** — On a tout d'abord obtenu les déformations de la courbe d'ionisation dans l'argon pur produites par des quantités croissantes d'oxygène pur. On a été obligé de refaire cette étude afin d'avoir des conditions expérimentales parfaitement identiques à celles correspondant aux déformations par la vapeur d'eau.

Les courbes obtenues sont représentées dans la figure 22. On constate, comme précédemment, que la plus petite déformation observée correspond environ à une quantité d'oxygène de l'ordre de  $6 \times 10^{-4}$ .

On a obtenu des déformations correspondant à des pourcentages allant jusqu'à 4 o/o.

Sur la figure, on a indiqué à côté des courbes, les pourcentages correspondant à chaque déformation.

La courbe des ions positifs dans l'argon pur et des ions négatifs dans l'air atmosphérique ont été également tracées afin de pouvoir comparer ces courbes aux précédentes.

Les courbes de la figure 23 indiquent maintenant les résultats obtenus avec la vapeur d'eau. Sur la figure, on a

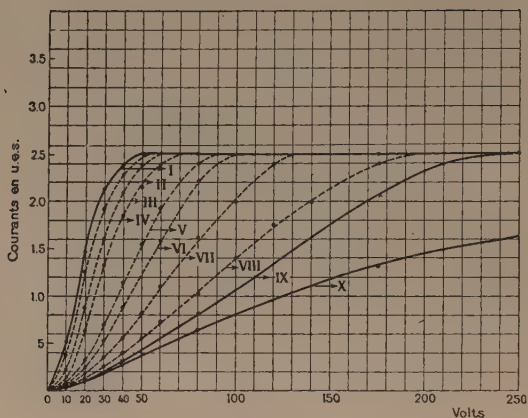


Fig. 22.

- |                                 |                                  |
|---------------------------------|----------------------------------|
| I. Argon pur (ions négatifs)    | VI. Argon + 0,76 o/o d'oxygène   |
| II. Argon + 0,06 o/o d'oxygène  | VII. Argon + 1,85 o/o d'oxygène  |
| III. Argon + 0,16 o/o d'oxygène | VIII. Argon + 3,95 o/o d'oxygène |
| IV. Argon + 0,26 o/o d'oxygène  | IX. Argon pur (ions positifs)    |
| V. Argon + 0,57 o/o d'oxygène   | X. Air atmosph. (ions négatifs)  |

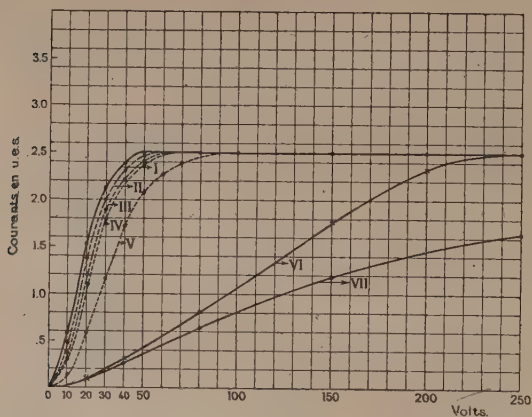


Fig. 23.

- |                                        |                                      |
|----------------------------------------|--------------------------------------|
| I. Argon pur (ions négatifs)           | IV. Argon + 0,01 o/o de vapeur d'eau |
| II. Argon + 0,004 o/o de vapeur d'eau  | V. Argon + 0,02 o/o de vapeur d'eau  |
| III. Argon + 0,007 o/o de vapeur d'eau | VI. Argon pur (ions positifs)        |
|                                        | VII. Air atmosph. (ions négatifs)    |

également indiqué, à côté des courbes, les pourcentages de vapeur d'eau correspondant à chaque déformation.

Il ressort nettement de la comparaison des deux séries de courbes que *la vapeur d'eau est beaucoup plus efficace que l'oxygène pour la fixation des électrons*. On constate, en particulier, que dans le cas de l'oxygène, il faut atteindre un pourcentage égal à 0,06 o/o pour avoir une première déformation visible de la courbe d'ionisation dans l'argon pur, tandis que pour la vapeur d'eau, cette déformation est déjà nette pour un pourcentage qui est égal seulement à 0,004 o/o.

Il en résulte que la vapeur d'eau a une affinité électronique très accentuée qui est, au moins, dix fois plus grande que celle de l'oxygène.

---

## CHAPITRE VII

### Le mécanisme de formation des ions négatifs gazeux.

Parmi les hypothèses qui ont été émises sur le mécanisme de formation des ions négatifs, nous allons examiner celles de J.-J. Thomson <sup>(1)</sup> et de Wellisch <sup>(2)</sup>, en essayant de confronter les conséquences de ces hypothèses avec les faits expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

Ces deux hypothèses sont entièrement différentes :

Pour J.-J. Thomson, un électron qui se déplace dans un gaz possède, à chaque collision contre une molécule gazeuse, une certaine probabilité  $\frac{1}{n}$  de se fixer et de former ainsi un ion négatif. Donc, un électron doit effectuer, en moyenne, un nombre  $n$  de chocs avant d'être fixé par une molécule. Cette probabilité est, d'après J.-J. Thomson, indépendante de la vitesse de l'électron <sup>(3)</sup> et peut ainsi servir à mesurer l'affinité électronique des molécules du gaz.

Pour Wellisch, au contraire, la fixation d'un électron sur une molécule n'a lieu que si l'énergie cinétique de l'électron dépasse, au moment du choc, une certaine valeur

<sup>(1)</sup> J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, XXX, p. 321 (1925).

<sup>(2)</sup> WELLISCH, *Phil. Mag.*, XXXI, p. 186 (1916).

<sup>(3)</sup> Dernièrement, BAILEY (*Phil. Mag.*, vol. 6, n° 40, p. 1073, 1928) a discuté certains des résultats de LOEB relatifs à la détermination de cette probabilité ; d'après BAILEY, cette probabilité serait une fonction de la vitesse  $u$  d'agitation de l'électron.

critique qui peut servir à définir un certain *potentiel* dit *de formation d'un ion*.

Wellisch admet, en outre, que cette énergie critique est supérieure à l'énergie cinétique moyenne d'agitation de l'électron. Il est ainsi forcé d'admettre que, dans les champs faibles, un électron n'est en état de se fixer qu'au moment où il vient d'être expulsé d'un atome par l'agent ionisant ; en effet, il possède, à ce moment, l'énergie qui vient de lui être communiquée par l'agent ionisant.

Voyons maintenant avec laquelle de ces deux théories s'accordent le mieux les faits expérimentaux que j'ai établis.

Parmi ces faits, certains peuvent s'interpréter aussi bien dans l'une que dans l'autre de ces théories.

C'est le cas, par exemple, des résultats indiqués au paragraphe 4 du chapitre II, relatifs à l'influence de la pression sur la déformation relative des courbes d'ionisation. On a vu que cette déformation pour un même pourcentage d'oxygène, était d'autant plus petite que la pression était plus faible.

Cet effet s'explique tout d'abord très bien d'après les idées de Wellisch. En effet, supposons qu'autour d'un atome d'argon qui vient d'être ionisé, on trace une sphère d'un rayon tel que les chocs effectués par l'électron expulsé de cet atome, ne soient efficaces pour la formation d'un ion, qu'à l'intérieur de cette sphère. D'après Wellisch, si l'électron traverse cette sphère sans rencontrer une molécule d'oxygène, il ne pourra plus devenir un ion, ayant perdu l'énergie qui lui avait été fournie par l'agent ionisant. Or, la probabilité de rencontre d'un électron avec une molécule d'oxygène à l'intérieur de cette sphère est d'autant plus petite que la pression est plus petite. Donc, un électron aura plus de chances de rester à l'état libre lorsque la pression est faible que lorsqu'elle est élevée. La proportion d'électrons qui restent libres doit, dans ces conditions, augmenter lorsque la pression diminue et les déformations

des courbes d'ionisation doivent en conséquence diminuer.

Dans l'hypothèse maintenant de J.-J. Thomson, l'explication de ce même effet est également simple ; il suffit, en effet, de remarquer que le nombre de chocs effectués par un électron pour traverser la distance des plateaux, diminue lorsque la pression diminue.

Il y a cependant des faits qui, étant inconciliables avec l'hypothèse de Wellisch, sont, par contre, facilement interprétés dans celle de J.-J. Thomson. C'est la raison pour laquelle nous avons dit précédemment, en avançant ces considérations, que l'hypothèse de Wellisch n'était pas acceptable.

Le premier de ces faits est celui que nous avons signalé au paragraphe 3 (B) du chapitre II, relatif à l'augmentation de la vitesse moyenne des ions négatifs dans un mélange d'argon et d'oxygène lorsqu'on augmente le champ électrique.

D'après Wellisch, une telle augmentation ne devrait pas avoir lieu ; en effet, l'augmentation du champ entraîne celle de la vitesse des électrons et, par conséquent, une augmentation suffisamment grande devrait plutôt favoriser la fixation des électrons sur les molécules et faire ainsi diminuer la vitesse moyenne des centres négatifs.

Dans l'hypothèse de J.-J. Thomson, on arrive, par contre, à des conséquences en accord avec les faits expérimentaux. Calculons, en effet, la probabilité  $\pi$  pour qu'un électron traverse à l'état libre, dans un mélange déterminé d'argon et d'oxygène, la distance  $d$  des électrodes.

Soit  $\lambda$  le libre parcours moyen de l'électron dans le mélange,  $W$  sa vitesse dans le sens du champ électrique et  $U$  sa vitesse d'agitation. Au parcours  $dx$  effectué parallèlement aux lignes de force dans un temps  $dt = \frac{dx}{W}$ , correspond le parcours  $U \cdot \frac{dx}{W}$  dans le gaz ( $W$  étant petit par rapport à  $U$ ).

Le nombre total de collisions de l'électron pour une progression  $dx$  dans le sens du champ, est donc  $U \cdot \frac{dx}{W} \cdot \frac{1}{\lambda}$ .

De ces collisions,  $rU \cdot \frac{dx}{W} \cdot \frac{1}{\lambda}$  sont effectuées contre les molécules d'oxygène, si l'on désigne par  $r$  un coefficient qui est une fonction de la pression partielle de l'oxygène.

Il y a donc sur  $N$  électrons,  $rUN \cdot \frac{dx}{W} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{1}{n}$  ions formés,  $\frac{1}{n}$  étant la probabilité de fixation de J.-J. Thomson.

On peut écrire dans ces conditions :  $dN = -\frac{rUNdx}{W\lambda n}$ .

Si donc  $N_0$  électrons partent du plan  $x = 0$  (plateau inférieur de la chambre d'ionisation), le nombre  $N_1$  de ceux qui arrivent au plateau supérieur  $x = d$ , est

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{rUd}{W\lambda n}}.$$

La probabilité cherchée  $\pi$  est donc :

$$\pi = e^{-\frac{rUd}{W\lambda n}}.$$

La formule de Townsend nous donne d'autre part :

$$W = 0,815 \cdot \frac{Xe\lambda}{mU}.$$

$X$  étant le champ et  $\frac{e}{m}$  le rapport de la charge à la masse de l'électron.

On peut finalement écrire :

$$\pi = e^{-\frac{0,815 X \text{ } erd}{nmW^2}}.$$

Revenons maintenant à l'explication de l'augmentation de la vitesse moyenne des ions négatifs lorsqu'on augmente la tension. Pour cela remarquons que lorsqu'on augmente la tension,  $X$  croît mais le facteur  $\frac{X}{W^2}$  de la formule précédente diminue ( $W$  étant proportionnel à  $X$  ou augmentant plus vite que  $X$ ). La probabilité  $\pi$  croît donc en même

temps, c'est-à-dire, que lorsqu'on augmente dans les expériences du chapitre II, la tension appliquée aux électrodes, la probabilité pour qu'un électron traverse à l'état libre la distance des électrodes, augmente ; la proportion d'électrons qui restent libres augmente donc et dans ces conditions la mobilité moyenne des centres négatifs doit augmenter, conformément à nos résultats.

On peut finalement indiquer comme inconciliables avec l'hypothèse de Wellisch, mais satisfaisant, par contre, à celle de J.-J. Thomson, les résultats obtenus sous tension alternative lorsqu'on a en même temps des électrons et des ions négatifs. C'est le cas de l'argon avec des traces d'air ou d'oxygène ou les cas de l'azote ou de l'hydrogène purs.

Analysons, par exemple, les courbes indiquées dans la figure 16 relatives aux déformations produites par addition d'air, de la courbe d'ionisation obtenue sous tension alternative dans l'argon pur.

L'aspect général de ces courbes est celui auquel on pourrait s'attendre d'après l'hypothèse de J.-J. Thomson ; on voit qu'au fur et à mesure que l'on introduit de l'air, la proportion d'électrons diminue, sous une tension déterminée et que, pour un pourcentage déterminé d'air, la mobilité moyenne des centres négatifs augmente en même temps que le champ.

D'après l'hypothèse de Wellisch, il semble cependant que les ions négatifs ne pourraient être formés qu'au voisinage immédiat de la source d'ionisation, c'est-à-dire, que les centres négatifs, pendant tout leur trajet dans le gaz, seraient ou des électrons ou des ions de faible mobilité ; donc, pour des tensions inférieures à 1000 volts eff., le courant ne serait dû qu'aux électrons et on devrait avoir, dans ces conditions, des courbes d'ionisation présentant également des paliers de saturation correspondants à des courants de plus en plus faibles, ce qui n'est pas du tout le cas, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 16.

## APPENDICE I

### Sur une nouvelle détermination de la période du polonium.

Parmi les applications que j'ai faites des propriétés de l'argon et qui ont été mises en évidence au cours de ce travail, j'indique ici celle qui a eu pour objet la détermination de la période du polonium <sup>(1)</sup>.

L'intérêt de cette détermination, est qu'elle a été faite dans des conditions qui diffèrent de celles réalisées précédemment par d'autres expérimentateurs et qui semblent particulièrement favorables.

En effet, on a mesuré pendant une durée de 8 mois l'ionisation produite par une source de polonium <sup>(2)</sup> dans l'argon parfaitement purifié ; d'une part, on a ainsi évité toute altération chimique pouvant modifier les conditions expérimentales et fausser les résultats ; d'autre part, on a pu obtenir dans toutes les mesures une saturation complète du courant d'ionisation, et avoir ainsi, pour chaque détermination, une valeur parfaitement bien définie de l'intensité de la source.

En outre, la source de polonium, déposée sur une lame d'argent, était protégée par une feuille de mica très mince 1/100 mm. d'épaisseur), fixée sur les bords par de la paraf-

<sup>(1)</sup> MARIO A. DA SILVA, *Comptes Rendus*, t. 184, p. 187 (1927).

<sup>(2)</sup> Cette source a été préparée à l'Institut du Radium par M<sup>lle</sup> Cotelle ; elle était exempte de radium D.

fine, ce qui avait pour but d'éviter les projections de substance active.

On a tracé sur la figure 24 les courbes d'ionisation cor-

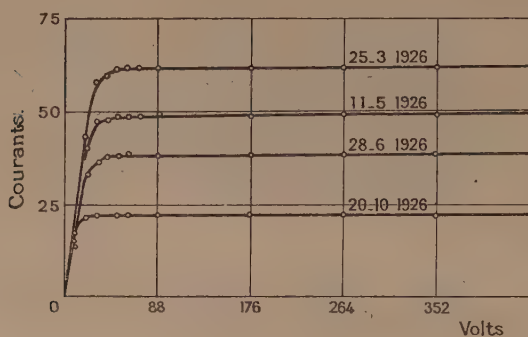


Fig. 24.

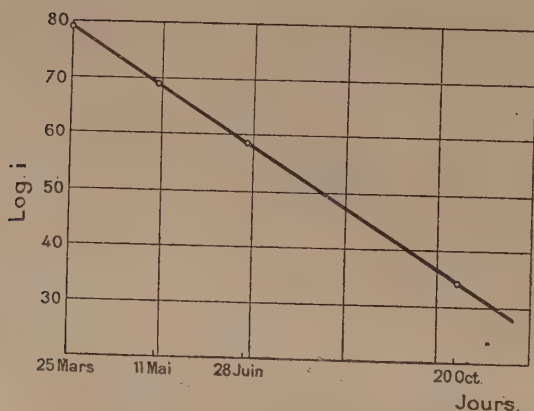


Fig. 25.

respondantes à quatre époques différentes ; dans tous les cas, la saturation est complète et obtenue pour des tensions relativement faibles.

Sur la figure 25 est tracée la courbe logarithmique don-

nant la décroissance du polonium et qui permet de déterminer la période. La valeur qu'on en déduit est de 140,2 jours.

Ce nombre est très voisin de celui obtenu par M<sup>me</sup> Curie avec une source protégée par une feuille d'aluminium <sup>(1)</sup> et de celui obtenu par M<sup>lle</sup> Maracinéanu qui a exécuté à ce sujet une série de recherches en employant comme support de polonium, différentes substances <sup>(2)</sup> et en utilisant dans certains cas, des écrans de protection ; il est, par contre, notablement plus élevé que celui qui est indiqué dans les tables de constantes <sup>(3)</sup>.

La présente détermination me semble un argument en faveur de l'adoption pour la période du polonium d'un nombre très voisin de 140 jours.

(1) *J. de Phys. et le Rad.*, 1 (1920), p. 12.

(2) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1924.

(3) KOVARIK and L. W. MC KEEHAN, *Bulletin of the National Research Council*, 10 March 1925, p. 31.

---

## APPENDICE II

### **Description d'une nouvelle chambre d'ionisation sans pièces graissées pouvant contaminer les gaz renfermés.**

La figure 26 représente le schéma de cette chambre.

Elle est constituée par un ballon de verre dont la paroi interne est recouverte d'un dépôt de nickel obtenu par pulvérisation cathodique dans une atmosphère d'argon pur. Avant de faire ce dépôt, on avait nettoyé le ballon à l'acide fluorhydrique très dilué puis lavé à l'eau distillée ; on l'avait ensuite séché par un chauffage prolongé en y faisant en même temps le vide.

Le dépôt de nickel est mis au sol à l'aide du contact  $c_1$  ; il sert ainsi d'écran électrostatique.

Le tube A sert à introduire les gaz ; il est soudé à cet effet à un serpentin (non représenté sur la figure) que l'on peut plonger dans un vase de Dewar contenant, soit de l'oxygène liquide, soit un autre réfrigérant convenable (on évite ainsi que des vapeurs organiques ou autres puissent pénétrer dans la chambre d'ionisation). Le tube A est fermé au chalumeau dès que le gaz est introduit.

Le tube B sert à introduire et à déposer la source d'ionisation sur le plateau  $P_1$  ; il est aussi fermé au chalumeau dès que cette introduction est faite.

Le champ électrique est établi entre les deux plateaux en nickel  $P_1$  et  $P_2$ , séparés l'un de l'autre par 4 colonnes en verre (dont deux ont été représentées sur la figure).

Le plateau  $P_1$  a en son milieu un évasement destiné à



L'ensemble des deux plateaux  $P_1$  et  $P_2$  est suspendu au fil en platine  $f_5$  qui est à cet effet soudé à la partie centrale  $p_3$  et au ballon en  $s_5$ . Ce fil traverse donc le ballon ; il suffit de remplir de mercure le petit réservoir qui surmonte le tube  $t_2$  pour assurer le contact de la partie  $p_3$  avec la borne  $b_3$ . De même, le fil en platine  $f_4$ , soudé d'une part à la partie  $p_2$  du plateau  $P_2$  et d'autre part au ballon en  $s_4$ , peut être relié à la borne  $b_1$  au moyen d'un peu de mercure remplissant également le petit réservoir qui surmonte le tube  $t_1$ .

La partie  $p_1$  sert d'anneau de garde ; on peut la relier au sol au moyen du fil  $f_3$ .

Le grand tube T qui s'ajuste au moyen d'un rodage sur la partie supérieure de la chambre d'ionisation est destiné à pouvoir faire le vide sur cette partie où aboutissent les deux fils  $f_4$  et  $f_5$  qui doivent être soigneusement isolés. En faisant le vide on élimine toute trace de vapeur d'eau sur le verre en contact avec les extrémités de ces deux fils, et on assure ainsi un bon isolement.

Sur la partie supérieure du tube T est rodé un bouchon de métal ; ce bouchon est traversé par deux autres bouchons d'ambre au travers desquels passent les tiges qui permettent finalement de relier à l'électromètre les deux parties  $p_2$  et  $p_3$  du plateau supérieur de la chambre d'ionisation.

La borne  $b_2$  est destinée à relier au sol le bouchon métallique.

Les deux parties  $p_2$  et  $p_3$  du plateau  $P_2$  servent à étudier dans le cas d'un gaz rare, par exemple, la diffusion des électrons et à la comparer ensuite à la diffusion des ions positifs.

Des mesures de ce genre sont en cours.

---

## CONCLUSION

Les résultats les plus importants établis au cours de ce travail sont les suivants :

1° J'ai tout d'abord montré, en collaboration avec M. Laporte, que la saturation des courants d'ionisation (l'ionisation étant produite par les rayons  $\alpha$  d'une substance radioactive) est atteinte dans l'argon, suffisamment purifié, pour des tensions continues *beaucoup plus petites* que dans l'air.

2° La forme des courants d'ionisation que j'ai obtenus sous tension continue dans l'argon pur, indique que les ions négatifs formés dans ce gaz doivent *tous* avoir des mobilités très grandes et on est ainsi conduit à penser que *tous ces ions sont des électrons libres*.

3° J'ai confirmé ce résultat en comparant les courbes d'ionisation obtenues sous tension continue à celles obtenues sous tension alternative (fréquence 42 ou 50 périodes par seconde), l'ionisation étant produite à la surface de l'un des plateaux de la chambre d'ionisation ; en effet, j'ai obtenu sous tension alternative et pour des tensions efficaces comprises entre 200 et 1 000 volts environ (la distance des plateaux de la chambre d'ionisation étant de 5 cm.), un courant de charges négatives qui était pratiquement constant et égal à la moitié du courant de saturation obtenu sous tension continue.

4° Les résultats précédents ayant montré que les *atomes d'argon n'ont pas d'affinité pour les électrons*, j'ai étudié l'affinité électronique d'autres gaz, comme l'oxygène et la

vapeur d'eau, en mélangeant ces gaz, en proportions croissantes, à l'argon et en déterminant les déformations qui en résultaient pour la courbe d'ionisation obtenue dans l'argon pur ; ces déformations sont notables et indiquent que *l'oxygène et la vapeur d'eau possèdent une très grande affinité électronique.*

5° La comparaison des déformations produites séparément par l'addition de quantités croissantes d'oxygène et de vapeur d'eau, sous des conditions expérimentales identiques, permet de se rendre compte des affinités électroniques relatives de ces deux gaz. Les résultats que j'ai obtenus ont montré que la vapeur d'eau possède une affinité pour les électrons plus grande que l'oxygène. J'ai montré, en particulier, que *dans le cas de l'oxygène il faut atteindre un pourcentage de l'oxygène dans l'argon égal à 0,06 0/0 pour avoir une première déformation visible de la courbe d'ionisation dans l'argon pur, tandis que pour la vapeur d'eau, cette déformation est déjà nette pour un pourcentage qui est égal seulement à 0,004 0/0.* Ceci montre que *l'affinité électronique de la vapeur d'eau est au moins 10 fois plus grande que celle de l'oxygène.*

6° J'ai montré que dans un mélange d'argon et d'oxygène, la proportion d'électrons qui restent libres, dépend du champ électrique et de la pression ; cette proportion est d'autant plus grande que le champ est plus grand et que la pression est plus petite ; j'ai montré, en effet, que *la mobilité moyenne des centres négatifs augmentait avec le champ et que la déformation relative des courbes d'ionisation dans l'argon était, pour un même pourcentage d'oxygène, d'autant plus petite que la pression était elle-même plus petite.*

7° L'emploi de la méthode de l'ionisation superficielle a permis d'obtenir une mesure de la mobilité des ions positifs dans l'argon, la tension appliquée à la chambre d'ioni-

sation étant une tension sinusoïdale de 42 ou 50 périodes par seconde.

On a obtenu pour cette mobilité la valeur 2,2 cm./sec. à la pression atmosphérique ; cette valeur, bien que plus grande que celle donnée par d'autres expérimentateurs (Frank 1,36) est vraisemblablement plus petite que celle que l'on aurait trouvée si l'argon avait été débarrassé des traces des vapeurs organiques provenant de la graisse des robinets et du rodage de la chambre d'ionisation. Afin de vérifier cette présomption, j'ai fait construire une chambre spéciale avec laquelle des recherches sont en cours.

8° Les méthodes qui ont permis de montrer que l'affinité électronique de l'argon était nulle, ont été appliquées à l'azote et à l'hydrogène purs. Les résultats obtenus ont été différents de ceux relatifs à l'argon et semblent montrer que l'affinité électronique de l'azote et de l'hydrogène, bien que très faible, n'est pas nulle. Toutefois, pour l'hydrogène, les résultats obtenus pourraient s'interpréter en supposant l'existence d'ions positifs très mobiles (mobilité supérieure à 11 cm./sec.).

9° J'ai essayé de confronter les différents résultats obtenus au cours de ce travail, avec les conséquences des hypothèses qui ont été émises par J.-J. Thomson d'une part, et par Wellisch d'autre part, sur le mécanisme de formation des ions négatifs gazeux. J'ai montré que l'hypothèse de Wellisch était à rejeter.

10° J'ai finalement déterminé la période de décroissance du polonium en mesurant les courants d'ionisation dans l'argon pur. La valeur trouvée a été de 140,2 jours.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium, grâce aux subventions qui m'ont été accordées par la Faculté des Sciences de l'Université de Coïmbra (Portugal) et à l'attribution d'une bourse Arconati-Visconti par la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Je tiens à dire ici toute ma grande reconnaissance et tous

mes remerciements à Madame Curie pour la bonne grâce avec laquelle elle m'a accueilli pendant trois ans dans son Laboratoire, faveur que je lui avais demandée au nom de l'Université de Coïmbra. Je la remercie également de sa critique toujours bienveillante qui a facilité énormément mes recherches.

Je dois à M. Laporte, Assistant à l'Institut du Radium, une grande partie de mon éducation expérimentale ; ses conseils et son aide toujours amicale m'ont été très utiles et je lui en témoigne mes vifs remerciements.

Je remercie aussi M. Holweck, Chef de travaux à l'Institut, de tous les conseils qu'il m'a donnés et Madame Cotellet pour la préparation des sources de polonium dont je me suis servi.

J'exprime enfin toute ma gratitude à M. le Prof. Teixeira Bastos, Directeur du Laboratoire de Physique de Coïmbra, auquel je dois des facilités concernant mon séjour à Paris.

---

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Charge des projectiles qui dessinent  
les rayons  $a$  et  $b$ .

VU ET APPROUVÉ :  
Paris, le 15 février 1929.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
*Pour le Recteur, l'Inspecteur de l'Académie,*  
DENAERT.





